

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

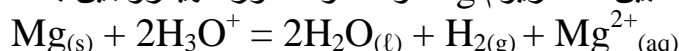
3AS U01 - Exercice 001

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2008 - رياضيات) (*)

ننمذج التحول الكيميائي الحاصل بين المغنزيوم Mg و محلول كلور الهيدروجين بتفاعل أكسدة - إرجاع معادلته :



ندخل كتلة من معدن المغنيزيم $m = 1.0 \text{ g}$ في كأس به محلول كلور الهيدروجين حجمه $V = 60 \text{ ml}$ و تركيزه المولي $C = 5.0 \text{ mol/L}$ ، فنلاحظ انطلاق غاز ثنائي الهيدروجين و تزايد حجمه تدريجيا حتى اختفاء كتلة المغنزيوم كليا .

نجمع غاز ثنائي الهيدروجين المنطلق و نقيس حجمه كل دقيقة فنحصل على النتائج المدونة في جدول القياسات أدناه .

| | | | | | | | | | |
|-------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t(min) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| V(H ₂) (mL) | 0 | 336 | 625 | 810 | 910 | 970 | 985 | 985 | 985 |
| x (mol) | | | | | | | | | |

1/ أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل .

2/ أكمل جدول القياسات حيث x يمثل تقدم التفاعل .

3/ أرسم المنحنى البياني $x = f(t)$ بسلم مناسب .

4/ عين التقدم النهائي x_f للتفاعل الكيميائي و حدد المتفاعل المحد .

5/ أحسب سرعة تشكل ثنائي الهيدروجين في اللحظتين $(t = 0 \text{ min})$ ، $(t = 3 \text{ min})$.

6/ عين زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

7/ أحسب تركيز شوارد الهيدرونيوم (H_3O^+) في الوسط التفاعلي عند انتهاء التحول الكيميائي .

نأخذ : $M(\text{Mg}) = 24.3 \text{ g/mol}$ ، الحجم المولي في شروط التجربة : $V_M = 24 \text{ L/mol}$.

حل التمرين

الأجوبة :

1- جدول التقدم :

| حالة الجملة | التقدم | $Mg + 2H_3O^+ = 2H_2O + H_2 + Mg^{2+}$ | | | | |
|-------------|---------|--|--------------|--------|-------|-------|
| ابتدائية | $x = 0$ | 0.041 | 0.3 | بزيادة | 0 | 0 |
| انتقالية | x | $0.041 - x$ | $0.3 - 2x$ | بزيادة | x | x |
| نهائية | x_f | $0.041 - x_f$ | $0.3 - 2x_f$ | بزيادة | x_f | x_f |

$$\blacksquare n_0(Mg) = \frac{m}{M} = \frac{1}{24.3} = 0.041 \text{ mol}$$

$$\blacksquare n_0(H_3O^+) = C V = 5 \cdot 0.06 = 0.3 \text{ mol}$$

2- إكمال جدول القياسات :

من جدول التقدم :

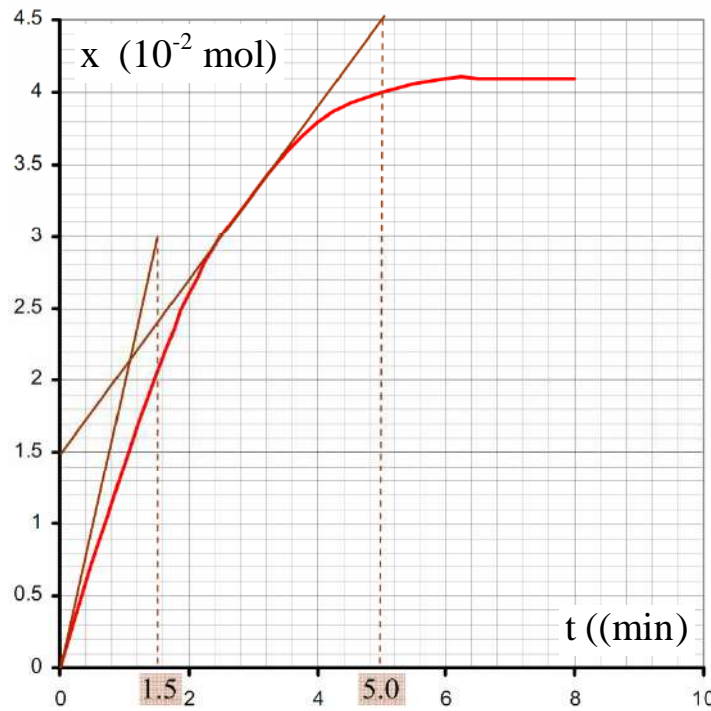
$$n(H_2) = x \dots\dots\dots (1)$$

و لدينا أيضا :

$$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_M} \dots\dots\dots (2)$$

من (1) ، (2) يكون : $x = \frac{V(H_2)}{V_M}$ ، و هي العلاقة التي نعتمد عليها لملأ الجدول .

| | | | | | | | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t(min) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| V(H ₂) (mL) | 0 | 336 | 625 | 810 | 910 | 970 | 985 | 985 | 985 |
| x(mol) | 0 | 0.014 | 0.026 | 0.034 | 0.038 | 0.040 | 0.041 | 0.041 | 0.041 |

3- المنحنى البياني $x = f(t)$:

4- التقدم النهائي و المتفاعل المحد :

- إذا اختفى Mg كلياً :

$$0.041 - x = 0 \rightarrow x = 0.041 \text{ mol}$$

- إذا اختفى H_3O^+ كلياً :

$$0.3 - 2x = 0 \rightarrow x = 0.15 \text{ mol}$$

إذن : $x_f = x_{\max} = 0.041 \text{ mol}$ و المتفاعل المحد هو المغنزيوم Mg .5- سرعة تشكل H_2 عند $t = 0$ ، $t = 3 \text{ min}$:لدينا حسب تعريف سرعة تشكل H_2 :

$$v(\text{H}_2) = \frac{dn(\text{H}_2)}{dt}$$

من جدول التقدم :

$$n(\text{H}_2) = x \rightarrow \frac{dn(\text{H}_2)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

ومنه يصبح :

$$v(\text{H}_2) = \frac{dx}{dt}$$

عند اللحظة $t = 0$:

من البيان :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3 \cdot 10^{-2} - 0}{1.5 - 0} = 2 \cdot 10^{-2} \rightarrow v(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/min}$$

عند اللحظة $t = 3 \text{ min}$
من البيان :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{4.5 \cdot 10^{-2} - 1.5 \cdot 10^{-2}}{5 - 0} = 6 \cdot 10^{-3} \rightarrow v(\text{H}_2) = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min.}$$

6- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

زمن نصف التفاعل هو الزمن الذي يكون فيه التقدم مساوي لنصف التقدم النهائي أي :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = 0.02 \text{ mol}$$

بالإسقاط في البيان و بالاستعانة بالسلم نجد : $t_{1/2} = 1.5 \text{ min}$.

7- تركيز H_3O^+ عند نهاية التفاعل :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{n_f(\text{H}_3\text{O}^+)}{V}$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.3 - 2 x_f = 0.3 - (2 \cdot 0.041) = 0.218 \text{ mol/L}$$

إذن :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{0.218}{0.06} = 3.63 \text{ mol/L}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 002

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2008 - علوم تجريبية) (**)

ندرس تفكك الماء الأكسجيني (H_2O_2) ، عند درجة حرارة ثابتة $\theta = 12^\circ C$ و في وجود وسيط مناسب . نمذج التحول الكيميائي الحاصل بتفاعل كيميائي معادلته :



(نعتبر أن حجم المحلول يبقى ثابتا خلال مدة التحول ، و أن الحجم المولي للغاز في شروط التجربة ($V_M = 24 \text{ L/mol}$) . نأخذ في اللحظة $t = 0$ حجما $V_S = 500 \text{ mL}$ من الماء الأكسجيني تركيزه المولي الابتدائي $[H_2O_2]_0 = 8.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

نجمع ثنائي الأكسجين المتشكل و نقيس حجمه (V_{O_2}) تحت ضغط ثابت كل أربع دقائق ، و نسجل النتائج كما في الجدول التالي :

| | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t(min) | 0 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 | 28 | 32 | 36 | 40 |
| V_{O_2} (mL) | 0 | 60 | 114 | 162 | 204 | 234 | 253 | 276 | 288 | 294 | 300 |
| $[H_2O_2]$ (mol/L) | | | | | | | | | | | |

- 1- أنشئ جدول لتقدم التفاعل الكيميائي الحاصل .
- 2- أكتب عبارة التركيز المولي $[H_2O_2]$ للماء الأكسجيني في اللحظة t بدلالة : V_{O_2} ، V_M ، V_S ، $[H_2O_2]_0$
- 3- أ- أكمل الجدول السابق .
ب/ ارسم المنحنى البياني $[H_2O_2] = f(t)$ باستعمال سلم مناسب .
ج/ أعط عبارة السرعة الحجمية للتفاعل الكيميائي .
د/ أحسب سرعة التفاعل الكيميائي في اللحظتين $t_1 = 16 \text{ min}$ و $t_2 = 24 \text{ min}$. و استنتج كيف تتغير سرعة التفاعل مع الزمن .
هـ/ عين زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ بيانيا .
- 4- إذا أجريت التجربة السابقة في الدرجة $\theta' = 35^\circ C$ ، أرسم كيفيا شكل منحنى تغير $[H_2O_2]$ بدلالة الزمن على البيان السابق مع التبرير .

حل التمرين

1- جدول التقدم :

| حالة الجملة | التقدم | $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | | |
|-------------|---------|--|--------|-------|
| ابتدائية | $x = 0$ | $4 \cdot 10^{-2}$ | 0 | 0 |
| انتقالية | x | $4 \cdot 10^{-2} - 2x$ | $2x$ | x |
| نهائية | x_f | $4 \cdot 10^{-2} - 2x_f$ | $2x_f$ | x_f |

$$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = [\text{H}_2\text{O}_2]V_S = 8 \cdot 10^{-2} \cdot 0.5 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

2- عبارة $[\text{H}_2\text{O}_2]$ بدلالة $V(\text{O}_2)$ ، V_M ، V_S ، $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$:

من جدول التقدم :

$$\bullet n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x \rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2]_0 V_S - 2x \dots\dots\dots (1)$$

$$\bullet n(\text{O}_2) = x \dots\dots\dots (2)$$

من العلاقتين (1) ، (2) يكون :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2n(\text{O}_2)$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]V_S = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 V_S - 2 \frac{V(\text{O}_2)}{V_M}$$

بقسمة طرفي العلاقة على V_S نجد :

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{V_S} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0 V_S - 2 \frac{V(\text{O}_2)}{V_M}}{V_S} \rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - 2 \frac{V(\text{O}_2)}{V_S \cdot V_M}$$

3- إكمال الجدول :

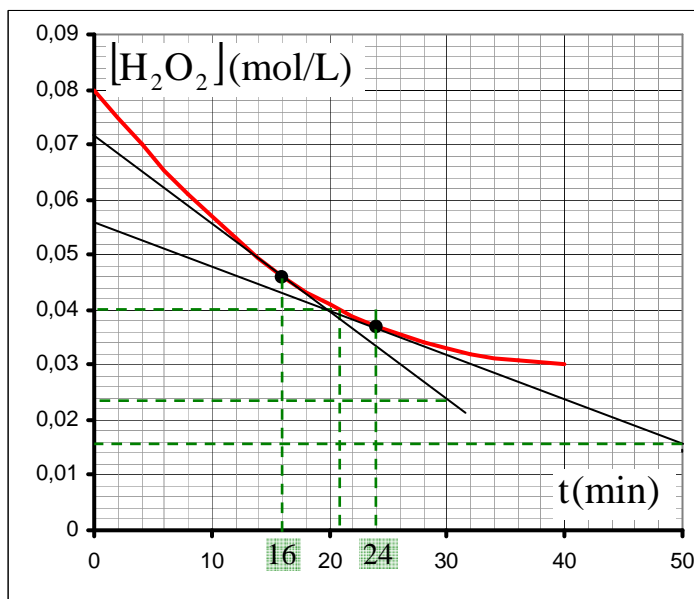
من العلاقة السابقة :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \cdot 10^{-2} - \frac{2}{0.5 \cdot 24} V(\text{O}_2)$$

اعتمادا على هذه العلاقة نكمل الجدول :

| | | | | | | |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| t (min) | 0 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 |
| V(O ₂) (mL) | 0 | 60 | 114 | 162 | 204 | 234 |
| [H ₂ O ₂] mol/L | $8.0 \cdot 10^{-2}$ | $7.0 \cdot 10^{-2}$ | $6.1 \cdot 10^{-2}$ | $5.3 \cdot 10^{-2}$ | $4.6 \cdot 10^{-2}$ | $4.1 \cdot 10^{-2}$ |
| | 24 | 28 | 32 | 36 | 40 | |
| | 253 | 276 | 288 | 294 | 300 | |
| | $3.8 \cdot 10^{-2}$ | $3.4 \cdot 10^{-2}$ | $3.2 \cdot 10^{-2}$ | $3.1 \cdot 10^{-2}$ | $3.0 \cdot 10^{-2}$ | |

ب- المنحنى البياني :



ج- عبارة السرعة الحجمية :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

د- سرعة التفاعل عند $t_1 = 16 \text{ min}$ ، $t = 24 \text{ min}$:

- نكتب عبارة سرعة التفاعل v بدلالة ميل المماس $\frac{d[H_2O_2]}{dt}$.

لدينا حسب تعريف سرعة التفاعل :

$$v = \frac{dx}{dt}$$

من جدول التقدم :

$$n(H_2O_2) = 4.0 \cdot 10^{-2} - 2x \rightarrow \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -2 \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة السرعة نجد :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

من البيان عند اللحظة $t = 16 \text{ min}$:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -\frac{0.072 - 0.024}{30 - 0} = -1.6 \cdot 10^{-3}$$

$$v = -\frac{0.5}{2} (-1.6 \cdot 10^{-3}) = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

من البيان عند اللحظة $t = 24 \text{ min}$:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -\frac{0.056 - 0.016}{50 - 0} = -8.0 \cdot 10^{-4}$$

$$v = - \frac{0.5}{2} (-8.0 \cdot 10^{-4}) = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

• كيفية تغير السرعة :

من النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن السرعة تتناقص مع مرور الزمن .

هـ- زمن نصف التفاعل :

زمن نصف التفاعل هو الزمن الذي يكون فيه التقدم مساوي للتقدم النهائي :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x = x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$$

في نهاية التفاعل و من خلال جدول التقدم يكون :

$$4 \cdot 10^{-2} - 2x_f = 0 \rightarrow x_f = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \rightarrow x_{1/2} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{2} = 10^{-2} \text{ mol} .$$

نحسب $[H_2O_2]_{1/2}$ عند زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

$$[H_2O_2]_{1/2} = \frac{n_{1/2}(H_2O_2)}{V_s}$$

و من جدول التقدم أيضا :

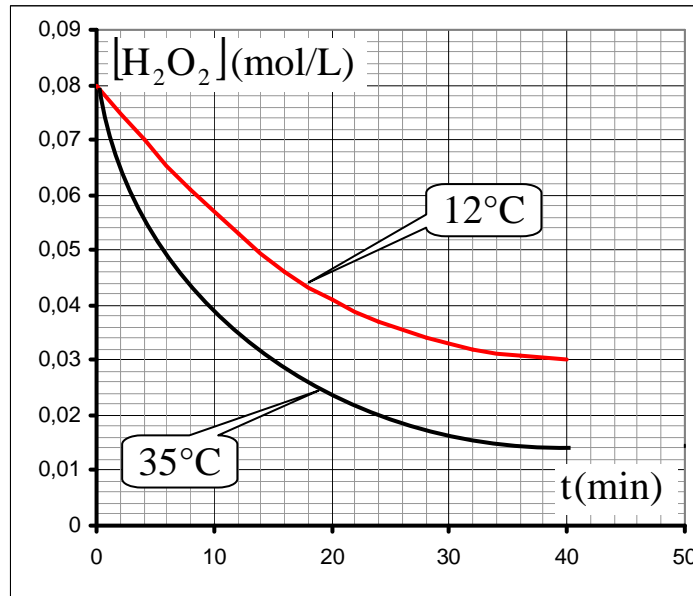
$$n_{1/2}(H_2O_2) = 4 \cdot 10^{-2} - 2x_{1/2} = 4 \cdot 10^{-2} - (2 \cdot 10^{-2}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

ومنه :

$$[H_2O_2]_{1/2} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{0.5} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} = 0.04 \text{ mol/L}$$

بالإسقاط في البيان نجد : $t_{1/2} = 20 \text{ min}$

4- شكل المنحنى $[H_2O_2] = f(t)$ عند اللحظة 35° :



www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 003

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2008 - علوم تجريبية) (*)

في حصة للأعمال المخبرية ، أراد فوج من التلاميذ دراسة التحول الكيميائي الذي يحدث للجملة (مغنزيوم صلب ، محلول حمض كلور الماء) . فوضع أحد التلاميذ شريطا من المغنزيوم $Mg_{(s)}$ كتلته $m = 36 \text{ mg}$ في دورق ، ثم أضاف إليه محلولاً لحمض كلور الماء بزيادة ، حجمه 30 mL ، و سد الدورق بعد أن أوصله بتجهيز يسمح بحجز الغاز المنطلق و قياس حجمه من لحظة لأخرى .

1- مثل مخططاً للتجربة ، مع شرح الطريقة التي تسمح للتلاميذ بحجز الغاز المنطلق ، و قياس حجمه و الكشف عنه .

2- أكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج للتحول الكيميائي التام الحادث في الدورق علماً أن الشنائيتين المشاركتين هما : $(H^+_{(aq)} / H_{2(g)})$ ، $(Mg^{2+}_{(aq)} / Mg_{(s)})$.

3- يمثل الجدول الآتي نتائج القياسات التي حصل عليها الفوج :

| | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(min) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| V(H ₂) (mL) | 0 | 12.0 | 19.2 | 25.2 | 28.8 | 32.4 | 34.8 | 36.0 | 37.2 | 37.2 |
| x(mol) | | | | | | | | | | |

أ- مثل جدولاً لتقدم التفاعل ، ثم استنتج قيم تقدم التفاعل x في الأزمنة المبينة في الجدول :

ب- املأ الجدول ثم مثل البيان $x = f(t)$ بسلم مناسب .

ج- عين سرعة التفاعل في اللحظة الابتدائية $t = 0$.

4- للوسط الوسط التفاعلي في الحالة النهائية $pH = 1$ ، استنتج التركيز المولي الابتدائي لمحلول حمض كلور الماء المستعمل .

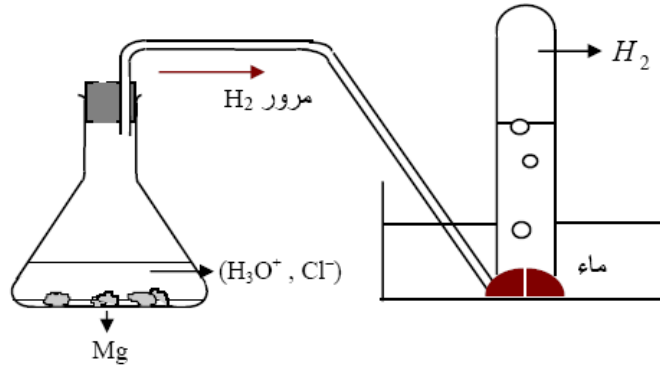
يعطى : - الحجم المولي للغاز في شروط التجربة : $V_M = 24.0 \text{ L.mol}^{-1}$.

- الكتلة المولية الذرية للمغنزيوم : $M(Mg) = 24 \text{ g.mol}^{-1}$.

(السؤال 4 خاص بالوحدة 4 و عليه يمكن إعفاء هذا السؤال من التمرين)

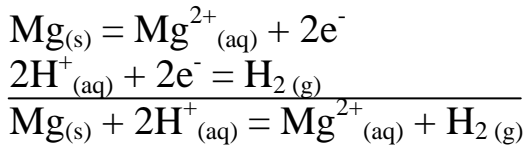
حل التمرين

1- مخطط التجربة :



نملأ أنبوب اختبار مدرج بالماء و ننعكسه على حوض مملوء بالماء و عند انطلاق الغاز يبدأ مستوى الماء في الأنبوب و بالنزول ، حيث يمكن في كل لحظة قياس حجم الغاز بقراءة تدريجة مستوى الماء في الأنبوب .
- يمكن الكشف عن الغاز في نهاية التجربة بعد تفريغه من الماء المتبقي فيه و تقريب عود ثقاب مشتعل إلى فوهته حيث تحدث فرقة تدل على أن الغاز هو غاز الهيدروجين

2- معادلة التفاعل :



3- جدول التقدم :

| الحالة | التقدم | $\text{Mg} + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2$ | | | |
|----------|---------|---|-------|-----|-------|
| ابتدائية | $x = 0$ | $1.5 \cdot 10^{-3}$ | زيادة | 0 | 0 |
| انتقالية | x | $1.5 \cdot 10^{-3} - x$ | زيادة | x | x |
| نهائية | x_f | $1.5 \cdot 10^{-3} - x_f$ | زيادة | x | x_f |

$$n_0(\text{Mg}) = \frac{m}{M} = \frac{36 \cdot 10^{-3}}{24} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- إكمال الجدول :

من جدول التقدم :

$$n(\text{H}_2) = x$$

و من جهة أخرى :

$$n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_M}$$

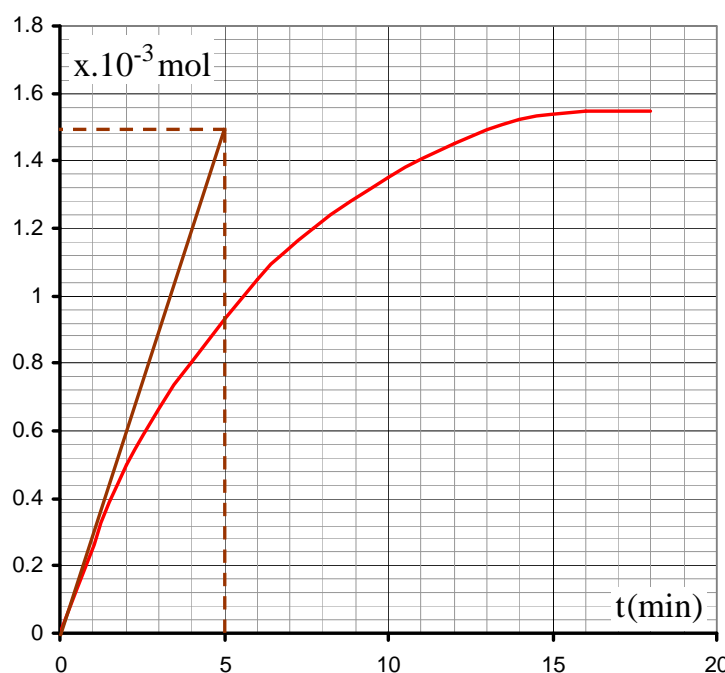
ومنه يكون :

$$x = \frac{V(H_2)}{V_M} = \frac{V(H_2)}{24}$$

و من خلال هذه العلاقة نملاً الجدول حيث نحصل على الجدول التالي :

| | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(min) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| V(H ₂) (mL) | 0 | 12.0 | 19.2 | 25.2 | 28.8 | 32.4 | 34.8 | 36.0 | 37.2 | 37.2 |
| x(mmol) | 0 | 0.50 | 0.80 | 1.05 | 1.20 | 1.35 | 1.45 | 1.50 | 1.55 | 1.55 |

- البيان $x = f(t)$:



- سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 0$:
و لدينا حسب تعريف سرعة التفاعل :

$$v = \frac{dx}{dt}$$

من البيان و عند اللحظة $t = 0$:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1.5 \cdot 10^{-3} - 0}{5 - 0} = 3 \cdot 10^{-4}$$

ومنه :

$$v = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

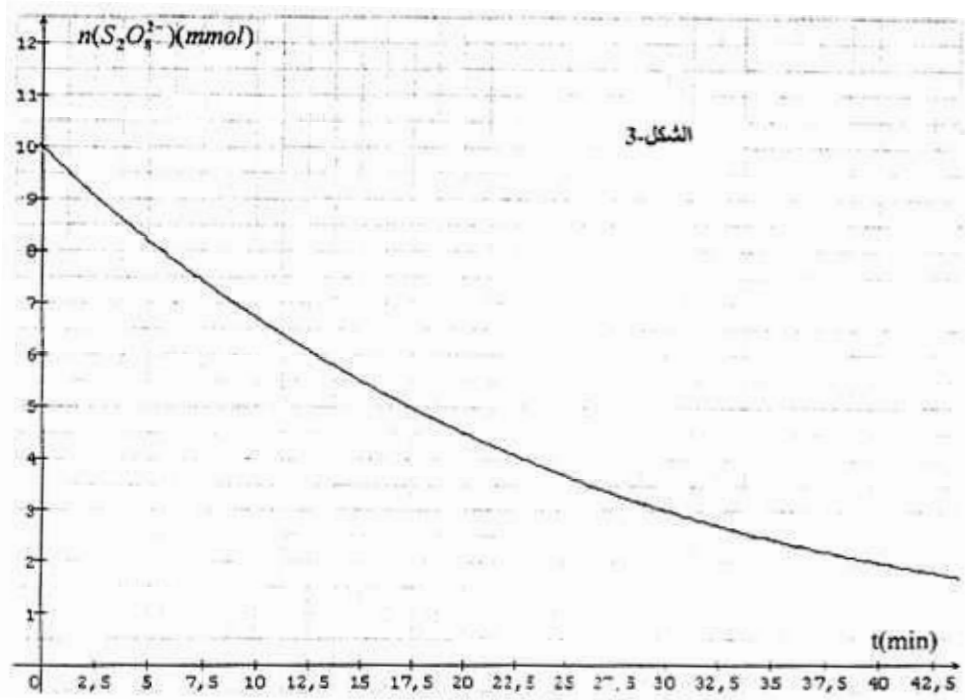
3AS U01 - Exercice 004

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

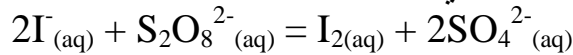
السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2008 - رياضيات) (*)

نريد دراسة تطور التحول الكيميائي الحاصل بين شوارد محلول (S_1) لبيروكسودي كبريتات البوتاسيوم ($2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$) وشوارد محلول (S_2) ليود البوتاسيوم ($K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$) في درجة حرارة ثابتة . لهذا الغرض نمزج في اللحظة $t = 0$ حجما $V_1 = 50 \text{ mL}$ من المحلول (S_1) تركيزه المولي $C_1 = 2.0 \cdot 10^{-1}$ مع حجم $V_2 = 50 \text{ mL}$ من المحلول (S_2) تركيزه المولي $C_2 = 1.0 \text{ mol.L}^{-1}$. نتابع تغيرات كمية $S_2O_8^{2-}$ المتبقية في الوسط التفاعلي في لحظات زمنية مختلفة ، فنحصل على البيان الموضح (الشكل-3) .



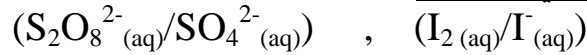
ننمذج التحول الكيميائي الحاصل بالتفاعل الذي معادلته :



- 1- حدد الثنائيتين ox/red المشاركتين في التفاعل .
- 2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .
- 3- حدد المتفاعل المحدد علما أن التحول تام .
- 4- عرف زمن نصف التفاعل ($t_{1/2}$) و استنتج قيمته بيانيا .
- 5- أوجد التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتواجدة في الوسط التفاعلي عند اللحظة $t_{1/2}$.
- 6- استنتج بيانيا قيمة السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 10 \text{ min}$.

حل التمرين

1- الثنائيتين (ox/red) المشاركتين في التفاعل :



2- جدول التقدم :

| حالة الجملة | التقدم | $2I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) = I_2(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$ | | | |
|-------------|---------|---|-----------------|-------|--------|
| ابتدائية | $x = 0$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | 10^{-2} | 0 | 0 |
| انتقالية | x | $5 \cdot 10^{-2} - 2x$ | $10^{-2} - x$ | x | $2x$ |
| نهائية | x_f | $5 \cdot 10^{-2} - 2x_f$ | $10^{-2} - x_f$ | x_f | $2x_f$ |

$$n_0(I^-) = C_2 V_2 = 1 \cdot 0.05 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_0(S_2O_8^{2-}) = C_1 V_1 = 2 \cdot 10^{-1} \cdot 0.05 = 10^{-2} \text{ mol}$$

3- تحديد المتفاعل المحد :

- إذا اختفى I^- كلياً :

$$5 \cdot 10^{-2} - 2x = 0 \rightarrow x = 2.5 \cdot 10^{-2}$$

- إذا اختفى $S_2O_8^{2-}$ كلياً :

$$10^{-2} - x = 0 \rightarrow x = 10^{-2} \text{ mol}$$

إذن : $x_{\max} = x_f = 10^{-2} \text{ mol}$ و المتفاعل المحد هو شوارد البيروكسيدوكبريتات $S_2O_8^{2-}$.

4- تعريف زمن نصف العمر و قيمته :

زمن نصف العمر $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي أي :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x = x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

لتحديد زمن نصف التفاعل نبحث عن $n_{1/2}(S_2O_8^{2-})$ (عند زمن نصف العمر).

اعتماداً على جدول التقدم يكون :

$$n(S_2O_8^{2-}) = 10^{-2} - x \rightarrow n_{1/2}(S_2O_8^{2-}) = 10^{-2} - x_{1/2} = 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

بالإسقاط في البيان نجد : $t_{1/2} = 17.5 \text{ min}$.

5- التركيز المولية للأنواع الكيميائية في الوسط التفاعلي عند $t_{1/2}$:

- الأنواع الكيميائية المتواجدة في الوسط التفاعلي عند اللحظة $t_{1/2}$ هي : $S_2O_8^{2-}$ ، I^- ، I_2 ، SO_4^{2-} بالإضافة إلى شوارد K^+ التي لم تدخل إلى التفاعل و لم تظهر في المعادلة .

- اعتماداً على جدول التقدم يكون :

$$[S_2O_8^{2-}]_{1/2} = \frac{n_{1/2}(S_2O_8^{2-})}{V_1 + V_2} = \frac{10^{-2} - x_{1/2}}{V_1 + V_2} = \frac{10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}}{0.05 + 0.05} = 0.05 \text{ mol/L}$$

$$[I^-]_{1/2} = \frac{n_{1/2}(I^-)}{V_1 + V_2} = \frac{5.10^{-2} - 2x_{1/2}}{V_1 + V_2} = \frac{5.10^{-2} - (2 \cdot 5.10^{-3})}{0.05 + 0.05} = 0.4 \text{ mol/L}$$

$$[I_2]_{1/2} = \frac{n_{1/2}(I_2)}{V_1 + V_2} = \frac{x_{1/2}}{V_1 + V_2} = \frac{5.10^{-3}}{0.05 + 0.05} = 0.05 \text{ mol/L}$$

$$[SO_4^{2-}]_{1/2} = \frac{n_{1/2}(SO_4^{2-})}{V_1 + V_2} = \frac{2x_{1/2}}{V_1 + V_2} = \frac{2 \cdot 5.10^{-3}}{0.05 + 0.05} = 0.1 \text{ mol/L}$$

الشوارد K^+ لم تدخل في التفاعل كما ذكرنا و عليه يكون عدد مولات K^+ عند اللحظة $t_{1/2}$ مساوي عدد مولات K^+ في اللحظة $t = 0$ ، وهذا الأخير يكون مساوي لمجموع عدد مولات K^+ في المحلولين الممزوجين لأن كلاهما يحتوي على الشوارد K^+ ، لذلك يكون :

$$n_{1/2}(K^+) = n_0(K^+) = n_1(K^+) + n_2(K^+)$$

$$n_{1/2}(K^+) = [K^+]_1 V_1 + [K^+]_2 V_2$$

- في المحلول $(2K^+ + S_2O_8^{2-})$ ذو التركيز المولي C_1 يكون $[K^+]_1 = 2C_1$ و في المحلول $(K^+ + I^-)$ ذو التركيز المولي C_2 يكون $[K^+]_2 = C_2$ و منه يصبح :

$$n_{1/2}(K^+) = 2C_1 V_1 + C_2 V_2$$

من جهة أخرى :

$$[K^+]_{1/2} = \frac{n_{1/2}(K^+)}{V_s} = \frac{2C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$[K^+]_{1/2} = \frac{(2 \cdot 2 \cdot 10^{-1} \cdot 0.05) + (1 \cdot 0.05)}{0.05 + 0.05} = 0.7 \text{ mol/L}$$

6- قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة $t = 10 \text{ min}$:

$$- \frac{dn(S_2O_8^{2-})}{dt} \text{ نكتب عبارة سرعة الحجمية بدلالة ميل المماس}$$

- لدينا حسب تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

$$v = \frac{1}{V_s} \frac{dx}{dt}$$

من جدول التقدم :

$$n(S_2O_8^{2-}) = 10^{-2} - x \rightarrow \frac{dn(S_2O_8^{2-})}{dt} = - \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = - \frac{dn(S_2O_8^{2-})}{dt}$$

بالتعويض في عبارة السرعة الحجمية نجد :

$$v = - \frac{1}{V_s} \frac{dn(S_2O_8^{2-})}{dt}$$

عند رسم المماس عند اللحظة $t = 10 \text{ min}$ و حساب ميله نجد $\frac{dn(S_2O_8^{2-})}{dt} = - 2.7 \cdot 10^{-4}$ و منه يكون :

$$v = - \frac{1}{0.05 + 0.05} \cdot (- 2.7 \cdot 10^{-4}) = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.min}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

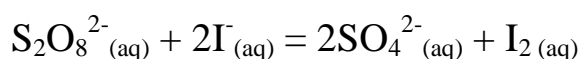
3AS U01 - Exercice 005

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2009 - علوم تجريبية) (**)

ينمذج التحول الكيميائي الذي يحدث بين شوارد البيروكسوديكبريتات ($S_2O_8^{2-}$) وشوارد اليود (I^-) في الوسط المائي بتفاعل تام معادلته :



I- لدراسة تطور هذا التفاعل في درجة حرارة ثابتة ($\theta = 35^\circ C$) بدلالة الزمن ، نمزج في اللحظة ($t = 0$) حجما $V_1 = 100$ mL من محلول مائي لبيروكسوديكبريتات البوتاسيوم ($2K^+ + S_2O_8^{2-}$) تركيزه المولي $C_1 = 4.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L مع حجم $V_2 = 100$ mL من محلول مائي ليود البوتاسيوم ($K^+ + I^-$) تركيزه المولي $C_2 = 8.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L فنحصل على مزيج حجمه $V_s = 200$ mL .
أ- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الحاصل .

ب- أكتب عبارة التركيز المولي $[S_2O_8^{2-}]$ لشوارد البيروكسوديكبريتات في المزيج خلال التفاعل بدلالة : C_1 ، V_1 ، V_2 و $[I_2]$ التركيز المولي لثنائي اليود (I_2) في المزيج .

ج/ أحسب قيمة $[S_2O_8^{2-}]_0$ التركيز المولي لشوارد البيروكسوديكبريتات في اللحظة ($t = 0$) لحظة انطلاق التفاعل بين شوارد ($S_2O_8^{2-}$) و شوارد (I^-) .

II- لمتابعة التركيز المولي لثنائي اليود المتشكل بدلالة الزمن . نأخذ في أزمنة مختلفة t_1 ، t_2 ، t_3 ، عينات من المزيج حجم كل عينة $V_0 = 10$ mL و نبردها مباشرة بالماء البارد و الجليد و بعدها نعاير ثنائي اليود المتشكل خلال المدة t_i بواسطة محلول مائي لثيوكبريتات الصوديوم ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) تركيزه المولي $C' = 1.5 \cdot 10^{-2}$ mol/L و في كل مرة نسجل V' حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم اللازم لاختفاء ثنائي اليود فنحصل على جدول القياسات التالي :

| $t(\text{min})$ | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 45 | 60 |
|------------------------|---|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| $V'(\text{mL})$ | 0 | 4,0 | 6,7 | 8,7 | 10,4 | 13,1 | 15,3 | 16,7 |
| $[I_2](\text{mmol/L})$ | | | | | | | | |

أ- لماذا نبرد العينات مباشرة بعد فصلها عن المزيج .
ب- في تفاعل المعايرة تتدخل الثنائيتان : ($S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$) و ($I_2(aq)/I^-(aq)$) . أكتب المعادلة الإجمالية لتفاعل الأكسدة - إرجاع الحاصل بين الثنائيتين .

ج/ بين مستعينا بجدول التقدم لتفاعل المعايرة أن التركيز المولي لثنائي اليود في العينة عند التكافؤ يعطى بالعلاقة :

$$[I_2] = \frac{1}{2} \times \frac{C' \times V'}{V_0}$$

د/ أكمل جدول القياسات .

هـ/ أرسم على ورقة مليمتريّة البيان $[I_2] = f(t)$

و/ أحسب بيانيا السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة ($t = 20$ min) .

حل التمرين

1- أ- جدول التقدم :

| الحالة | التقدم | $S_2O_8^{2-}$ | $+ 2I^-$ | $= 2S_2O_4^{2-} + I_2$ |
|----------|---------|-------------------------|--------------------------|------------------------|
| ابتدائية | $x = 0$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $8 \cdot 10^{-3}$ | 0 |
| انتقالية | x | $4 \cdot 10^{-3} - x$ | $8 \cdot 10^{-3} - 2x$ | x |
| نهائية | x_f | $4 \cdot 10^{-3} - x_f$ | $8 \cdot 10^{-3} - 2x_f$ | x_f |

$$\bullet n_0(S_2O_8^{2-}) = C_1 V_1 = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\bullet n_0(I^-) = C_2 V_2 = 8 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ب- عبارة $[S_2O_8^{2-}]$ في المزيج بدلالة : C_1, V_1, V_2 و $[I_2]$:
لدينا :

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{n(S_2O_8^{2-})}{V_S}$$

من جدول التقدم و عند اللحظة t لدينا :

$$n(S_2O_8^{2-}) = n_0(S_2O_8^{2-}) - x = C_1 V_1 - x$$

ومنه يصبح :

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{C_1 V_1 - x}{V_S} \dots\dots\dots (1)$$

لدينا أيضا :

$$[I_2] = \frac{n(I_2)}{V_S}$$

من جدول التقدم و عند اللحظة t لدينا :

$$n(I_2) = x$$

ومنه يصبح :

$$[I_2] = \frac{x}{V_S} \rightarrow x = [I_2] V_S \dots\dots\dots (2)$$

بتعويض العلاقة (2) في (1) نجد :

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{C_1 V_1 - [I_2] V_S}{V_S}$$

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{C_1 V_1}{V_S} - [I_2]$$

ج- قيمة $[S_2O_8^{2-}]$ عند اللحظة $t = 0$:

من العلاقة السابقة و عند اللحظة $t = 0$ يكون :

$$[S_2O_8^{2-}]_{(t=0)} = \frac{C_1 V_1}{V_S} - [I_2]_{(t=0)}$$

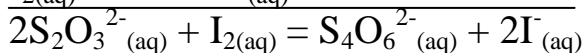
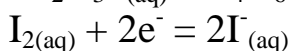
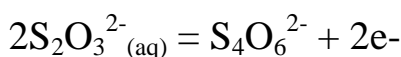
عند اللحظة $t = 0$ لم يتشكل I_2 بعد و عليه $[I_2]_{(t=0)} = 0$ و منه يصبح :

$$[S_2O_8^{2-}]_{(t=0)} = \frac{C_1 V_1}{V_S}$$

$$[S_2O_8^{2-}]_{(t=0)} = \frac{4 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1}{0.1 + 0.1} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

II- أ- الغرض من تبريد العينات مباشرة بعد فصلها عن المزيج هو توقيف التفاعل .

ب- المعادلة الإجمالية لتفاعل الأكسدة - إرجاع الحاصل :



$$\text{ج- إثبات أن } [I_2] = \frac{1}{2} \times \frac{C' \times V'}{V_0}$$

نمثل جدول تقدم تفاعل المعايرة :

| الحالة | التقدم | $2S_2O_3^{2-} (aq) + I_{2(aq)}$ | $= S_4O_6^{2-} (aq) + 2I^-_{(aq)}$ |
|----------|---------|---------------------------------|------------------------------------|
| ابتدائية | $x = 0$ | $n_0(S_2O_3^{2-})$ | $n_0(I_2)$ |
| انتقالية | x | $n_0(S_2O_3^{2-}) - 2x$ | $n_0(I_2) - x$ |
| التكافؤ | x_f | $n_0(S_2O_3^{2-}) - 2x_E$ | $n_0(I_2) - x_E$ |

من جدول التقدم و عند التكافؤ أين يكون التفاعل في الشروط الستوكيومترية يكون :

$$n_0(S_2O_3^{2-}) - 2x_E = 0 \rightarrow x_E = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2}$$

$$n_0(I_2) - x_E = 0 \rightarrow x_E = n_0(I_2)$$

ومنه :

$$\frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2} = n_0(I_2)$$

$$\frac{C'V'}{2} = [I_2]V_0 \rightarrow [I_2] = \frac{1}{2} \frac{C'V'}{V_0}$$

د- إكمال جدول القياسات :

لدينا سابقا : $[I_2] = \frac{1}{2} \frac{C'V'}{V_0}$ و هي عبارة تركيز I_2 في العينة ، و كون أن العينة هي جزء من الوسط التفاعلي ،

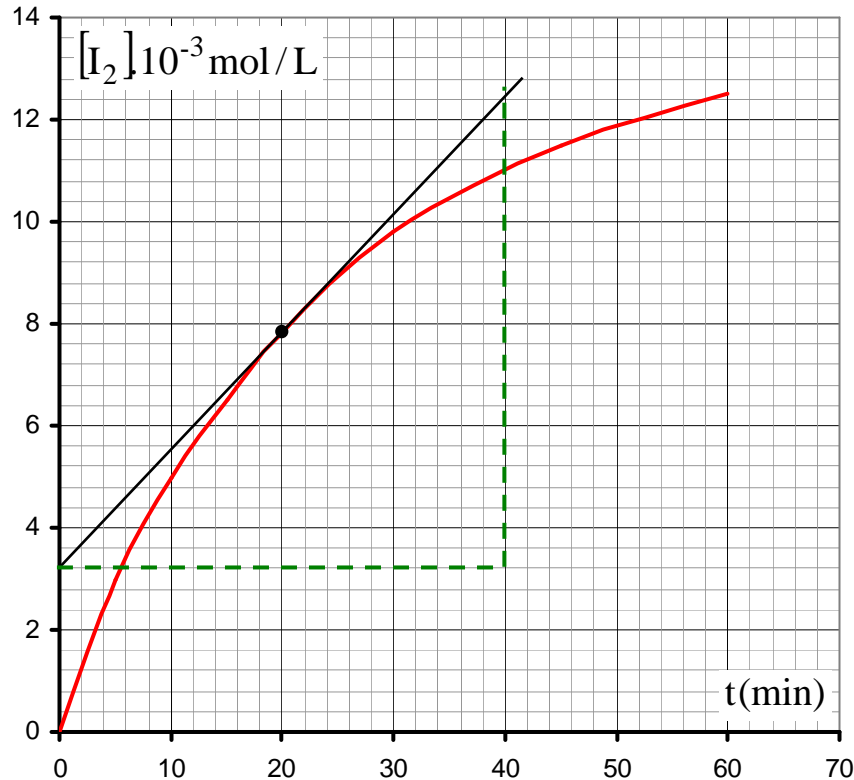
يكون تركيز I_2 في الوسط التفاعلي نفسه تركيز I_2 في العينة و عليه يعبر أيضا عن تركيز I_2 في الوسط التفاعلي بنفس العلاقة و هي :

$$[I_2] = \frac{1}{2} \frac{C'V'}{V_0} = \frac{1}{2} \frac{1.5 \cdot 10^{-2} V'}{0.01} \rightarrow [I_2] = 0.75 V'$$

و منه نملأ الجدول حيث نحصل على النتائج التالية :

| | | | | | | | | |
|-------------------------------------|---|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| t(min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 45 | 60 |
| V(mL) | 0 | 4.0 | 6.7 | 8.7 | 10.4 | 13.1 | 15.3 | 16.7 |
| $[I_2] \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ | 0 | 3.0 | 5.0 | 6.5 | 7.8 | 9.8 | 11.5 | 12.5 |

هـ- البيان $[I_2] = f(t)$:



و- السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة (t = 20 min) :

- نكتب عبارة السرعة الحجمية بدلالة ميل مماس المنحى $\frac{d[I_2]}{dt}$.

- لدينا حسب تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

$$v' = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

من جدول التقدم الخاص بالتفاعل المدروس لدينا :

$$n(I_2) = x \rightarrow [I_2] = \frac{x}{V} \rightarrow \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = V \frac{d[I_2]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة السرعة الحجمية نجد :

$$v' = \frac{1}{V} V \frac{d[I_2]}{dt} \rightarrow v' = \frac{d[I_2]}{dt}$$

من البيان و عند اللحظة $t = 20 \text{ min}$ يكون :

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{12.4 \cdot 10^{-3} - 3.2 \cdot 10^{-3}}{40 - 0} = 2.3 \cdot 10^{-4}$$

ومنه :

$$v' = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 006

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2009 - علوم تجريبية) (*)

بهدف تتبع تطور التحول الكيميائي التام لتأثير حمض كلور الماء ($H^+ + Cl^-$) على كربونات الكالسيوم . نضع قطعة كتلتها 2.0 g من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ داخل 100 mL من حمض كلور الماء تركيزه المولي $C_1 = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

الطريقة الأولى :

نقيس ضغط غاز ثنائي أكسيد الكربون المنطلق و المحجوز في دورق حجمه لتر واحد (1L) تحت درجة حرارة ثابتة $T = 25^\circ C$ ، فكانت النتائج المدونة في الجدول التالي :

| t(s) | 20 | 60 | 100 |
|-------------------|------|------|------|
| $P_{(CO_2)}(Pa)$ | 2280 | 5560 | 7170 |
| $n_{(CO_2)}(mol)$ | | | |
| x(mol) | | | |

المعادلة الكيميائية المعبرة عن التفاعل النمذج للتحول الكيميائي السابق :



1- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل السابق .

2- ما العلاقة بين $(n(CO_2))$ كمية مادة الغاز المنطلق و (x) تقدم التفاعل ؟

3- بتطبيق قانون الغاز المثالي و الذي يعطى بالشكل $(PV = nRT)$ ، أكمل الجدول السابق .

4- مثل بيان الدالة $x = f(t)$. يعطى : $R = 8.31 \text{ SI}$ ، $1L = 10^{-3} \text{ m}^3$.

الطريقة الثانية :

II- نتبع قيمة تركيز شوارد الهيدروجين (H^+) في وسط التفاعل بدلالة الزمن أعطت النتائج المدونة في الجدول التالي :

| t(s) | 20 | 60 | 100 |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| $[H^+](\text{mol.L}^{-1})$ | 0,080 | 0,056 | 0,040 |
| $n_{(H^+)}(mol)$ | | | |
| x(mol) | | | |

1- أحسب $(n(H^+))$ كمية مادة شوارد الهيدروجين في كل لحظة .

2- مستعينا بجدول تقدم التفاعل ، أوجد العبارة الحرفية التي تعطي $(n(H^+))$ بدلالة التقدم (x) وكمية المادة الابتدائية (n_0) لشوارد الهيدروجين الموجبة .

3- أحسب قيمة التقدم (x) في كل لحظة .

4- أنشئ البيان $x = f(t)$ ماذا تستنتج ؟

5- حدد المتفاعل المحد .

6- استنتج $t_{1/2}$ زمن نصف التفاعل .

7- أحسب السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 50 \text{ s}$.

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol} , M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol} , M(\text{Ca}) = 40 \text{ g/mol}$$

حل التمرين

الطريقة الأولى :

1- جدول التقدم :

| الحالة | التقدم | $\text{CaCO}_3(s) + 2\text{H}^+_{(aq)} = \text{CO}_2(g) + \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}(\ell)$ |
|----------|---------|---|
| ابتدائية | $x = 0$ | $2 \cdot 10^{-2} \quad 10^{-2} \quad 0 \quad 0 \quad 0$ |
| انتقالية | x | $2 \cdot 10^{-2} - x \quad 10^{-2} - 2x \quad x \quad x \quad x$ |
| نهائية | x_f | $2 \cdot 10^{-2} - x_f \quad 10^{-2} - 2x_f \quad x_f \quad x_f \quad x_f$ |

$$n_0(\text{CaCO}_3) = \frac{m}{M(\text{CaCO}_3)}$$

$$M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + (3 \cdot 16) = 100 \text{ g/mol}$$

$$n_0(\text{CaCO}_3) = \frac{2}{100} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_0(\text{H}^+) = C_1 V_1 = 10^{-1} \cdot 0.1 = 10^{-2} \text{ mol}$$

2- العلاقة بين ($n(\text{CO}_2)$) كمية مادة الغاز المنطلق و (x) تقدم التفاعل :
من جدول التقدم لدينا :

$$n(\text{CO}_2) = x$$

3- إكمال الجدول :

حسب قانون الغاز المثالي :

$$PV = n(\text{CO}_2) RT$$

ومنه :

$$n(\text{CO}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{RT} P = \frac{10^{-3}}{8.31 \cdot (25 + 273)} P$$

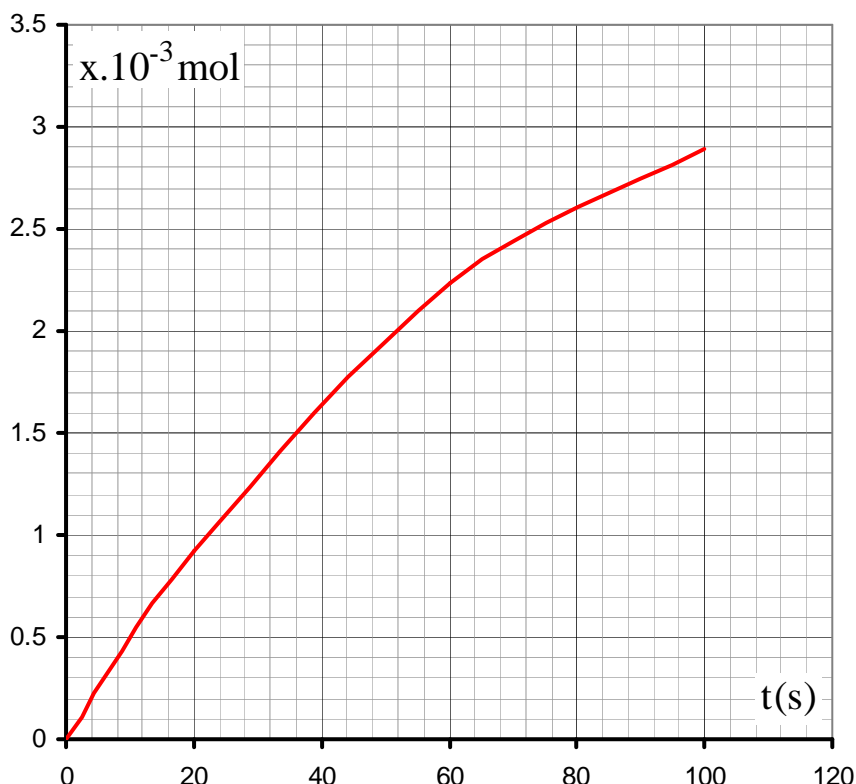
و حيث أن $n(\text{CO}_2) = x$ يكون :

$$x = \frac{10^{-3}}{8.31 \cdot (25 + 273)} P$$

(نذكر أن الحجم يقدر بالمتري المكعب m^3)

و من خلال هذه العلاقة نكمل الجدول حيث نحصل على الجدول التالي :

| | | | |
|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| t(s) | 20 | 60 | 100 |
| P(CO ₂) (Pa) | 2280 | 5560 | 7170 |
| n(CO ₂) mol | $0.92 \cdot 10^{-3}$ | $2.24 \cdot 10^{-3}$ | $2.89 \cdot 10^{-3}$ |
| x (mol) | $0.92 \cdot 10^{-3}$ | $2.24 \cdot 10^{-3}$ | $2.89 \cdot 10^{-3}$ |

4- بيان الدالة $x = f(t)$:

الطريقة الثانية :

1- حساب $n(H^+)$ في كل لحظة :

$$n(H^+) = [H^+]V = [H^+] \cdot 0.1 \rightarrow n(H^+) = 0.1 [H^+]$$

و من خلال هذه العلاقة نملاً الجدول حيث نحصل على ما يلي :

| | | | |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| t(s) | 20 | 60 | 100 |
| $[H^+]$ (mol.L ⁻¹) | 0.080 | 0.056 | 0.040 |
| $n(H^+)$ (mol) | $8.0 \cdot 10^{-3}$ | $5.6 \cdot 10^{-3}$ | $4.0 \cdot 10^{-3}$ |

2- عبارة $n(H^+)$ بدلالة التقدم (x) وكمية المادة الابتدائية (n_0) لشوارد الهيدروجين :

من جدول التقدم :

$$n(H^+) = n_0(H^+) - 2x$$

3- قيمة التقدم (x) في كل لحظة :

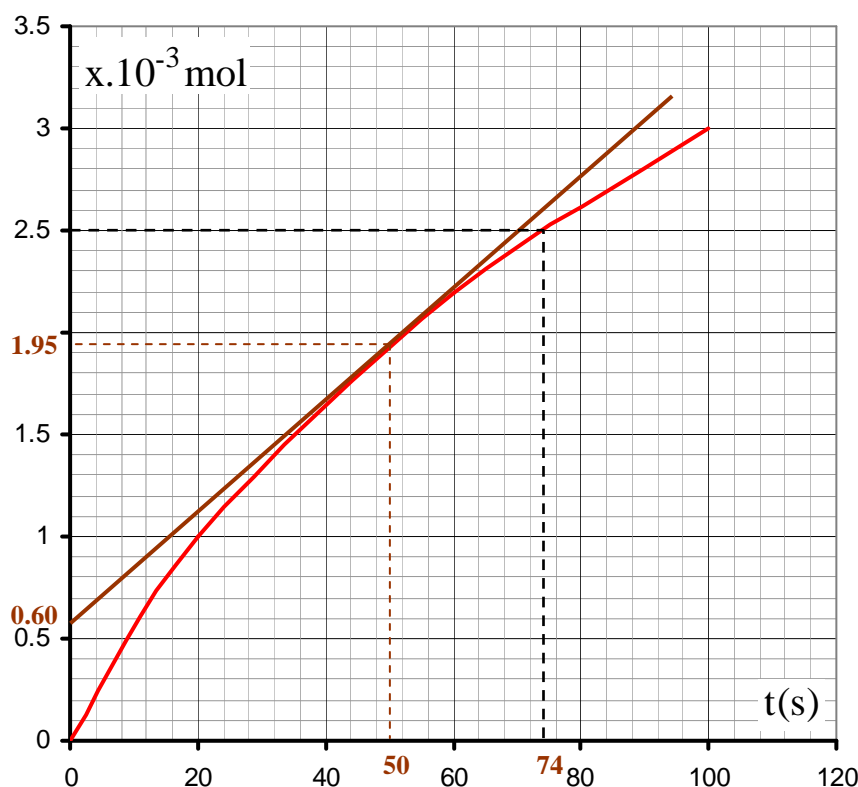
من العلاقة السابقة $n(H^+) = n_0(H^+) - 2x$ يكون :

$$x = \frac{n_0(H^+) - n(H^+)}{2} = \frac{10^{-2} - n(H^+)}{2}$$

و من خلال هذه العلاقة نملاً الجدول حيث نحصل على ما يلي :

| | | | |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| t(s) | 20 | 60 | 100 |
| $[H^+]$ (mol.L ⁻¹) | 0.080 | 0.056 | 0.040 |
| $n(H^+)$ (mol) | $8.0 \cdot 10^{-3}$ | $5.6 \cdot 10^{-3}$ | $4.0 \cdot 10^{-3}$ |
| x (mol) | $1.0 \cdot 10^{-3}$ | $2.2 \cdot 10^{-3}$ | $3.0 \cdot 10^{-3}$ |

4- البيان $x = f(t)$:



الاستنتاج :

نحصل تقريبا على نفس مقدار التقدم في كل لحظة .

5- المتفاعل المحد :

- إذا اختفى CaCO_3 كليا :

$$2 \cdot 10^{-2} - x = 0 \rightarrow x = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

- إذا اختفى H^+ كليا :

$$10^{-2} - 2x = 0 \rightarrow x = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

إذن $x_{\text{max}} = x_f = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ و المتفاعل المحد هو H^+ .

6- زمن نصف التفاعل :

زمن نصف التفاعل هو الزمن الذي يكون فيه التقدم مساوي لنصف التقدم النهائي :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x = x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{2} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

بالإسقاط في البيان نجد : $t_{1/2} = 74 \text{ s}$

7- السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 50 \text{ s}$:

- لدينا حسب تعريف السرعة الحجمية :

$$v' = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

من البيان عند اللحظة $t = 50 \text{ s}$ يكون :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1.95 \cdot 10^{-3} - 0.60 \cdot 10^{-3}}{50 - 0} = 2.7 \cdot 10^{-5} \rightarrow v' = \frac{1}{0.1} 2.7 \cdot 10^{-5} = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

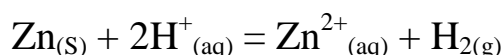
3AS U01 - Exercice 007

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2010 - علوم تجريبية) (*)

لمتابعة التطور الزمني للتحويل الكيميائي الحاصل بين محلول حمض كلور الهيدروجين الذي ينمذج بتفاعل كيميائي ذي المعادلة :



ندخل في اللحظة $t = 0$ كتلة $m = 1.0 \text{ g}$ من معدن الزنك في دورق به $V = 40 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

نعتبر حجم الوسط التفاعلي ثابتا خلال مدة التحويل و أن الحجم المولي للغاز في شروط التجربة : $V_M = 25 \text{ L.mol}^{-1}$

نقيس حجم غاز ثنائي الهيدروجين $V(\text{H}_2)$ المنطلق في نفس الشرطين من الضغط و درجة الحرارة ، ندون النتائج في الجدول التالي :

| | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t(s) | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 400 | 500 | 750 |
| V(H ₂) (mL) | 0 | 36 | 64 | 86 | 104 | 120 | 132 | 154 | 170 | 200 |
| x (mol) | | | | | | | | | | |

1- أنجز جدولا لتقدم التفاعل و استنتج العلاقة بين التقدم x و حجم غاز ثنائي الهيدروجين المنطلق $V(\text{H}_2)$.

2- أكمل الجدول أعلاه .

3- مثل البيان $x = f(t)$ باعتماد سلم الرسم التالي : $1 \text{ cm} \rightarrow 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ، $1 \text{ cm} \rightarrow 100 \text{ s}$

4- أحسب قيمة السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظتين $t_1 = 100 \text{ s}$ ، $t_2 = 400 \text{ s}$. كيف تتطور هذه السرعة مع الزمن . علل .

5- إن التحويل الكيميائي السابق تحول تام :

أ/ أحسب التقدم الأعظمي x_{\max} و استنتج المتفاعل المحد .

ب/ عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ و أوجد قيمته . يعطى : $M(\text{Zn}) = 65 \text{ g.mol}^{-1}$..

حل التمرين

1- جدول التقدم :

| الحالة | التقدم | $Zn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$ | | | |
|----------|---------|--|--------------------------|-------|-------|
| ابتدائية | $x = 0$ | $1,54 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | 0 | 0 |
| انتقالية | x | $1,54 \cdot 10^{-2} - x$ | $2 \cdot 10^{-2} - 2x$ | x | x |
| نهائية | x_f | $1,54 \cdot 10^{-2} - x_f$ | $2 \cdot 10^{-2} - 2x_f$ | x_f | x_f |

- $n_0(Zn) = \frac{m(Zn)}{M(Zn)} = \frac{1}{65} = 1,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- $n_0(H^+) = CV = 5,0 \cdot 10^{-1} \cdot 0,04 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

العلاقة بين x و $V(H_2)$:
لدينا من جهة :

$$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_M}$$

و من جهة أخرى من خلال جدول التقدم لدينا : $n(H_2) = x$ ومنه :

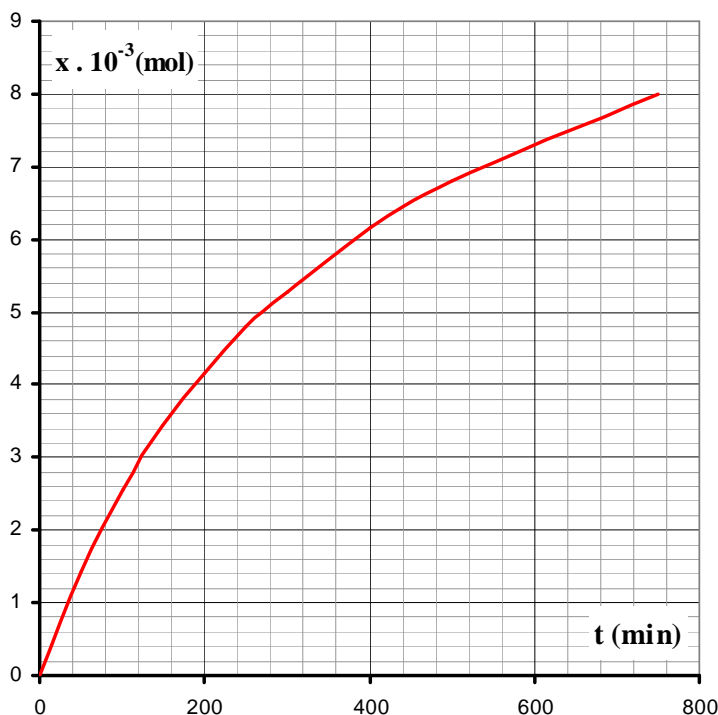
$$x = \frac{V(H_2)}{V_M}$$

2- إكمال الجدول :

نملاً الجدول اعتماداً على العلاقة الأخيرة : $x = \frac{V(H_2)}{V_M}$

| | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(s) | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 400 | 500 | 750 |
| $V(H_2)$ (mL) | 0 | 36 | 64 | 86 | 104 | 120 | 132 | 154 | 170 | 200 |
| $x \cdot 10^{-3}$ (mol) | 0 | 1.44 | 2.56 | 3.44 | 4.16 | 4.80 | 5.28 | 6.16 | 6.80 | 8.00 |

3- البيان $x = f(t)$:



4- قيمة السرعة الحجمية :

- لدينا حسب تعريف السرعة الحجمية :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

بعد حساب الميل عند اللحظتين $t_1 = 100$ s ، $t = 400$ s نجد :

$$t_1 = 100 \text{ s} \rightarrow v_1 \approx 4.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$$

$$t_2 = 400 \text{ s} \rightarrow v_2 \approx 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$$

- يلاحظ أن قيمة السرعة الحجمية تتناقص بزيادة الزمن بسبب نقص تراكيز المتفاعلات .

5- أ- التقدم الأعظمي و المتفاعل المحد :

- إذا اختفى Zn كلياً :

$$1.54 \cdot 10^{-2} - x = 0 \rightarrow x = 1.54 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

- إذا اختفى H^+ كلياً :

$$2 \cdot 10^{-2} - 2x = 0 \rightarrow x = 10^{-2} \text{ mol}$$

إذن : $x_{\max} = 10^{-2}$ و المتفاعل المحد هو حمض كلور الهيدروجين .

ب- زمن نصف التفاعل :

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم لبلوغ نصف التقدم النهائي أي :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x = x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

بالإسقاط في البيان نجد : $t_{1/2} = 270$ s

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

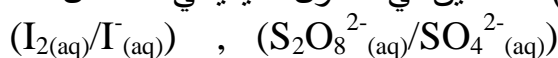
3AS U01 - Exercice 008

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2010 - رياضيات) (**)

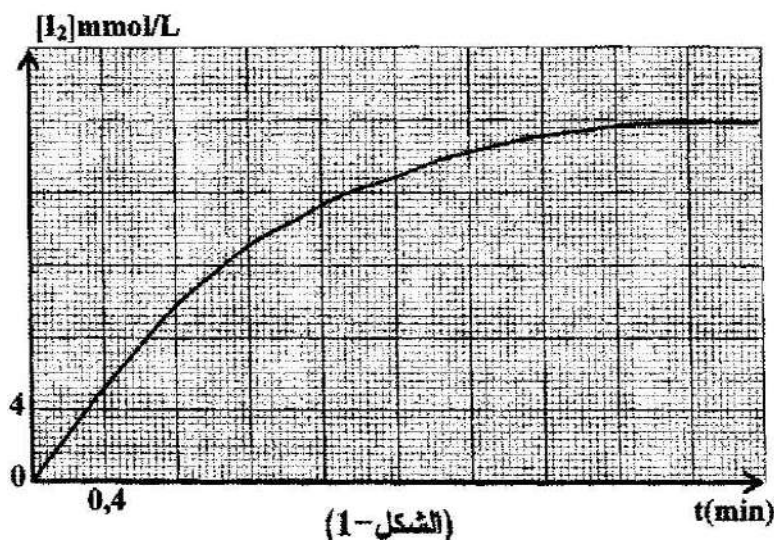
نمزج في اللحظة $t = 0$ حجما $V_1 = 200 \text{ mL}$ من محلول مائي لبيروكسودي كبريتات البوتاسيوم $(2\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})})$ تركيزه المولي $C_1 = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ مع حجم $V_2 = 200 \text{ mL}$ من محلول مائي ليود البوتاسيوم $(\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})})$ تركيزه المولي $C_2 = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
1- إذا علمت أن الثنائيتين (ox/red) الداخلتين في التحول الكيميائي الحاصل هما :



أ- أكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل أكسدة- إرجاع النمذج للتحول الكيميائي الحاصل .

ب- أنجز جدول لتقدم التفاعل الحادث . استنتج المتفاعل المحد .

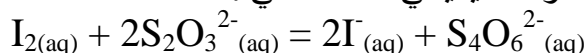
2- توجد عدة تقنيات لمتابعة تطور تشكل ثنائي اليود I_2 بدلالة الزمن . استخدمت واحدة منها في تقدير كمية ثنائي اليود و رسم البيان :



أ/ كم يستغرق التفاعل من الوقت لإنتاج نصف كمية ثنائي اليود النهائية ؟

ب/ أحسب قيمة السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود في اللحظة $t = t_{1/2}$.

3- إن الطريقة التي أدت نتائجها إلى رسم البيان (الشكل-1) ، تعتمد في تحديد تركيز ثنائي اليود المتشكل عن طريق المعايرة ، حيث تؤخذ عينات متساوية ، حجم كل منها $V = 10 \text{ mL}$ من الوسط التفاعلي في أزمنة مختلفة (توضع العينة مباشرة لحظة أخذها في الماء و الجليد) ثم نعاير بمحلول مائي لثيوكبريتات الصوديوم $(2\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})})$ تركيزه المولي $C' = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
معادلة التفاعل الكيميائي النمذج للتحول الكيميائي الحادث هي :



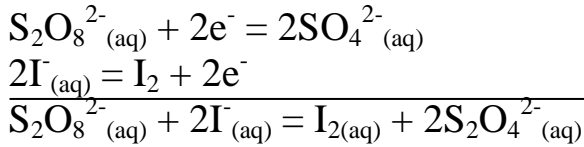
أ- أذكر الخواص الأساسية للتفاعل النمذج للتحول الكيميائي الحاصل بين ثيوكبريتات الصوديوم و ثنائي اليود .

ب- أوجد عبارة $[\text{I}_2]$ بدلالة كل من V ، V_E ، C' حيث V_E هو حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم اللازم لبلوغ نقطة التكافؤ E .

ج- أحسب الحجم المضاف V_E في اللحظة $t = 1,2 \text{ min}$.

حل التمرين

1- أ- المعادلة الكيميائية :



ب- جدول التقدم :

| الحالة | التقدم | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{S}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$ |
|----------|---------|---|
| ابتدائية | $x = 0$ | $8 \cdot 10^{-3} \quad 8 \cdot 10^{-2} \quad 0 \quad 0$ |
| انتقالية | x | $8 \cdot 10^{-3} - x \quad 8 \cdot 10^{-2} - 2x \quad x \quad x$ |
| نهائية | x_f | $8 \cdot 10^{-3} - x_f \quad 8 \cdot 10^{-2} - 2x_f \quad x_f \quad x_f$ |

2- الزمن المستغرق لإنتاج نصف كمية ثنائي اليود النهائية :
بالإسقاط في البيان : $t = t_{1/2} = 0.84 \text{ s}$.

ملاحظة :

من جدول التقدم كمية ثنائي اليود الناتجة تتناسب طرديا من التقدم و بالتالي عندما تبلغ كمية ثنائي اليود نصف قيمتها النهائية يبلغ التقدم أيضا نصف قيمته النهائية ، و الزمن اللازم لذلك هو زمن نصف التفاعل حسب تعريف هذا الأخير .

ب- قيمة السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود في اللحظة $t_{1/2}$:
- لدينا عبارة السرعة الحجمية :

$$v' = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

من جدول التقدم :

$$n(\text{I}_2) = x \rightarrow [\text{I}_2] = \frac{x}{V} \rightarrow \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = V \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة السرعة الحجمية نجد :

$$v' = \frac{1}{V} V \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \rightarrow v' = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

من البيان و بحد حساب الميل نجد : $\tan \alpha = 8.3 \cdot 10^{-3}$ ومنه : $v' = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.min}$

3- أ- الخواص الأساسية للتفاعل :

هذا التفاعل هو تفاعل معايرة يتميز بالخواص التالية : سريع و تام .

ب- عبارة $[I_2]$ بدلالة V ، V_E ، C' :

اعتماد على معادلة المعايرة يكون عند التكافؤ :

$$\frac{n_0(I_2)}{1} = \frac{n_0(S_2O_3^{-2})}{2}$$

$$[I_2]V = \frac{C'V_E}{2} \rightarrow [I_2] = \frac{C'V_E}{2V}$$

حيث V هو حجم العينة المأخوذة .

ج- حساب الحجم المضاف V_E :

من العبارة $[I_2] = \frac{C'V_E}{2V}$ السابقة يكون :

$$V_E = \frac{2[I_2]V}{C'}$$

من البيان (الشكل-1) :

$$t = 1.2 \text{ min} \rightarrow [I_2] = 3.3 \times 4 = 13.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

و منه :

$$V_E = \frac{2 \times 13 \cdot 10^{-3} \times 0.01}{1.0 \cdot 10^{-2}} = 2.64 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 26.4 \text{ mL}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 009

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

المالغ خير متوفرا

لإيا

في أقرب وقت إن شاء الله

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

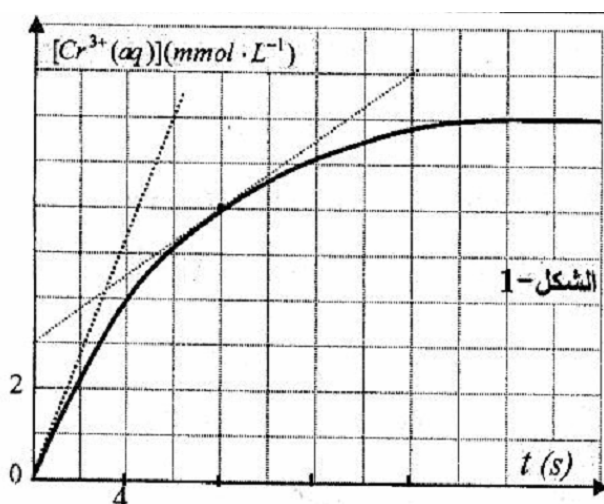
3AS U01 - Exercice 010

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2012 - علوم تجريبية) (**)

لدراسة تطور التفاعل الحادث بين محلول حمض الأوكساليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$ و محلول بيكرومات البوتاسيوم $(2\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})})$ بدلالة الزمن ، حضرنا مزيجا تفاعليا يحتوي على حجم $V_1 = 100 \text{ mL}$ من محلول حمض الأوكساليك الذي تركيزه المولي $C_1 = 3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ و حجم $V_2 = 100 \text{ mL}$ من محلول بيكرومات البوتاسيوم الذي تركيزه المولي $C_2 = 0.8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ و بضع قطرات من حمض الكبريت المركز . نتابع تطور المزيج التفاعلي من خلال معايرة شوارد الكروم $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ المتشكلة بدلالة الزمن فنحصل على المنحنى البياني (الشكل-1) الذي يمثل تطور التركيز المولي لشوارد الكروم $[\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}]$ بدلالة الزمن t .



- 1- كيف نصنف هذا التفاعل من حيث مدة استغراقه ؟
- 2- اعتمادا على المعطيات و المنحنى البياني أكمل جدول التقدم المميز لهذا التفاعل . (انقل الجدول الآتي على ورقة الإجابة) .

| | | | | | |
|----------|--|--|--|--|--|
| | $3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 8\text{H}^+_{(\text{aq})} = 2\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 6\text{CO}_{2(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ | | | | |
| الحالة | كمية المادة (mmol) | | | | |
| ابتدائية | | | | | |
| انتقالية | | | | | |
| نهائية | | | | | |

هل التفاعل تام أم غير تام ؟ لماذا ؟

- 3- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، ثم قدر قيمته بيانيا .
- 4- أ- عرف السرعة الحجمية v للتفاعل ، ثم عبر عنها بدلالة التركيز المولي لشوارد الكروم $[\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}]$.
ب- احسب السرعة الحجمية في اللحظتين $t = 0$ و $t = 8 \text{ s}$.
ج- فسر على المستوى المجهرى تناقص هذه السرعة مع مرور الزمن .

حل التمرين

1- تصنيف التفاعل :

من البيان التفاعل بلغ حده بعد حوالي 20 دقيقة ، إذن يمكن القول عن التفاعل الحادث أنه بطيء .

2- إكمال جدول التقدم :

| | $3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) = 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 6\text{CO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | | | | | |
|----------|--|-------------|-------|--------|--------|-------|
| الحالة | كمية المادة (mmol) | | | | | |
| ابتدائية | 3 | 0.8 | بوفرة | 0 | 0 | بوفرة |
| انتقالية | $3 - 3x$ | $0.8 - x$ | بوفرة | $2x$ | $6x$ | بوفرة |
| نهائية | $3 - 3x_f$ | $0.8 - x_f$ | بوفرة | $2x_f$ | $6x_f$ | بوفرة |

$$\bullet n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = C_1 V_1 = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 3 \text{ mmol}$$

$$\bullet n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0 V_2 = C_2 V_2 = 0.8 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0.8 \text{ mmol}$$

- التفاعل تام أم غير تام :

معرفة التفاعل تام أم لا يتوقف على معرفة كمية المادة لأحد المتفاعلات أو النواتج عند نهاية التفاعل كي نقارنها بكمية المادة النظرية لأحد هذه المتفاعلات أو النواتج في نهاية التفاعل ، و كون أن هذا الأمر غير متوفر في معطيات التمرين لا يمكن الجواب على هذا السؤال في ظل هذه المعطيات . لذلك نقترح استبدال هذا السؤال بالسؤال التالي :

عين مقدار التقدم النهائي و المتفاعل المحد باعتبار التفاعل تام و الجواب على هذا السؤال يكون كالتالي :

مقدار التقدم النهائي :

- إذا اختفى $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ كلياً :

$$3 - 3x = 0 \quad ! \quad x = 1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$$

- إذا اختفى $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ كلياً :

$$0.8 - x = 0 \rightarrow x = 0.8 \text{ mmol} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

إذن : $x_{\max} = x_f = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ و المتفاعل المحد هو $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

3- تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم لبلوغ نصف التقدم النهائي .

قيمة $t_{1/2}$:

حسب تعريف $t_{1/2}$ يمكن كتابة :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x = x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{2} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

بالإسقاط في البيان : $t_{1/2} = 4 \text{ s}$.

4- أ- تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :
السرعة الحجمية للتفاعل هي مقدار تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن في 1L من الوسط التفاعلي يعبر عنها بالعلاقة :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

- عبارة السرعة الحجمية بدلالة $[Cr^{3+}]$:
إذا رمزنا للسرعة الحجمية بـ v يكون :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

- من جدول التقدم :

$$n(Cr^{3+}) = 2x \rightarrow [Cr^{3+}] = \frac{2x}{V} \rightarrow \frac{d[Cr^{3+}]}{dt} = \frac{2}{V} \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{V}{2} \frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة السرعة الحجمية :

$$v = V \cdot \frac{V}{2} \frac{d[Cr^{3+}]}{dt} \rightarrow v = \frac{1}{2} \frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$$

ب- حساب السرعة الحجمية عند $t = 01$ ، $t = 8s$:

$$\text{لدينا : } v = \frac{1}{2} \frac{d[Cr^{3+}]}{dt} \text{ حيث : } \frac{d[Cr^{3+}]}{dt} \text{ هو ميل مماس المنحنى } [Cr^{3+}] = f(t) .$$

- من البيان عند اللحظة $t = 0$:

$$\frac{d[Cr^{3+}]}{dt} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{6} = 1.33 \cdot 10^{-3} \rightarrow v = 0.5 \cdot 1.33 \cdot 10^{-3} = 0.667 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.s}$$

- من البيان عند اللحظة $t = 8 s$:

$$\frac{d[Cr^{3+}]}{dt} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{16} = 0.75 \cdot 10^{-3} \rightarrow v = 0.5 \cdot 0.75 \cdot 10^{-3} = 0.375 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.s}$$

ج- التفسير المجهرى لتناقص السرعة :

تناقص تركيز المتفاعلات أثناء التفاعل يؤدي إلى تناقص التصادمات الفعالة بين جزيئات المتفاعلات و بتناقص التصادمات الفعالة بين جزيئات تتناقص سرعة التفاعل .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 011

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2012 - علوم تجريبية) (*)

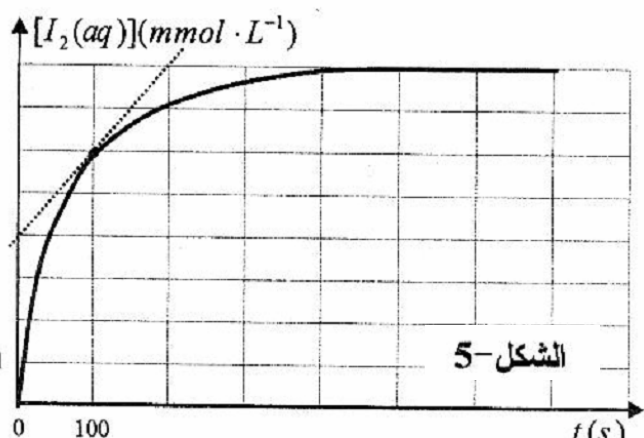
لأجل الدراسة الحركية لتفاعل محلول يود البوتاسيوم مع الماء الأكسجيني ، نحضر في بيشر في اللحظة $t = 0$ المزيج التفاعلي S المشكل من الحجم $V_1 = 368 \text{ mL}$ من محلول يود البوتاسيوم الذي تركيزه المولي $C_1 = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ و الحجم $V_2 = 32 \text{ mL}$ من الماء الأكسجيني الذي تركيزه المولي $C_2 = 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$ و كمية كافية من حمض الكبريت المركز ، فيتم إرجاع الماء الأكسجيني بواسطة شوارد اليود $I_{(aq)}^-$ وفق تفاعل بطيء ينتج عنه ثنائي اليود . نمذج التفاعل الكيميائي الحادث بالمعادلة الآتية :



نتابع التطور الحركي للتفاعل من خلال قياس التركيز المولي لثنائي اليود المتشكل في لحظات زمنية متعاقبة ، و ذلك باستعمال طريقة المعايرة اللونية الآتية :

نأخذ في اللحظة t عينة حجمها $V = 40.0 \text{ mL}$ من المزيج التفاعلي S و نسكبها في بيشر يحتوي الجليد المنصهر و النشاء ، فيتلون المزيج بالأزرق ، بعد ذلك نضيف تدريجيا إلى هذه العينة محلولاً مائياً لثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)})$ الذي تركيزه المولي $C_3 = 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$ إلى غاية اختفاء اللون الأزرق . باستغلال الحجم V_E لثيوكبريتات الصوديوم المضاف و معادلة تفاعل المعايرة نستنتج التركيز المولي لثنائي اليود في اللحظة t .

نعيد العملية في لحظات متعاقبة ، ثم نرسم تطور التركيز المولي لثنائي اليود $[I_{2(aq)}]$ المتشكل بدلالة الزمن t

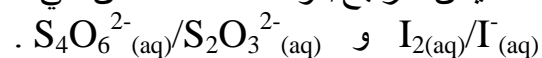


فحصل على المنحنى البياني (الشكل-5) .

1- أ- ارسم بشكل تخطيطي عملية المعايرة .
ب- ما هي الوسيلة التي نستعملها لأخذ 40 mL من المزيج التفاعلي ؟

ج- اكتب معادلة تفاعل المعايرة .

الثنائيتان مرجع/مؤكسد المساهمتان في هذا التحول هما :



2- عرف التكافؤ ، ثم جد العبارة الحرفية الموافقة للتركيز المولي لثنائي اليود $[I_{2(aq)}]$ بدلالة الحجم V و الحجم V_E

و التركيز المولي C_3 لثيوكبريتات الصوديوم .

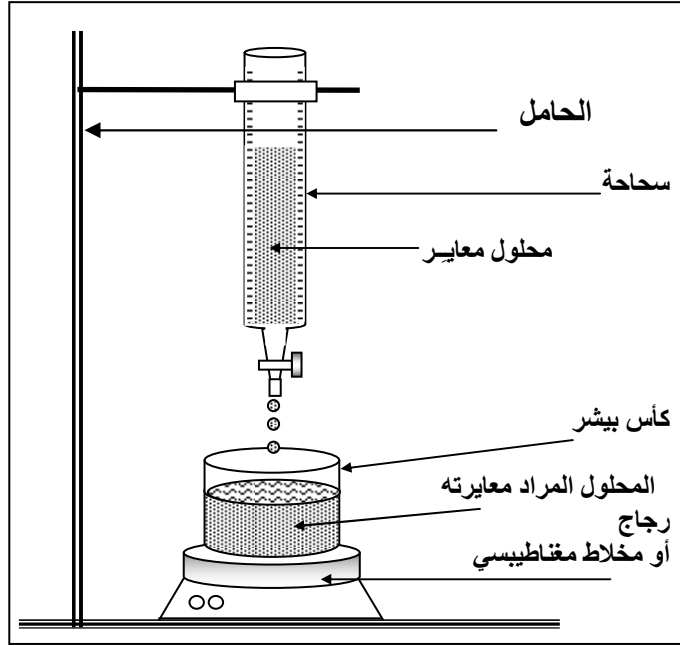
3- أنشئ جدولاً للتقدم المميز لتفاعل يود البوتاسيوم و الماء الأكسجيني و بين أن الماء الأكسجيني هو المتفاعل المحد

4- عرف v السرعة الحجمية للتفاعل ، ثم احسب قيمتها في اللحظة $t = 100 \text{ s}$.

5- جد بياينا زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

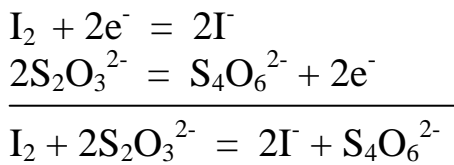
حل التمرين

1- أ- مخطط المعايرة :



ب- الوسيلة التي نستعملها لأخذ 40 mL من المزيج التفاعلي هي ماصة عيارية بحجم 20 mL (على دفعتين)

ج- معادلة تفاعل المعايرة :



2- تعريف التكافؤ :

عند التكافؤ تتفاعل كل كمية مادة المحلول المراد معايرته (الموجود في البشير) مع كل كمية مادة المحلول المعاير (الموجود بالسحاحة) المضافة عند التكافؤ ، بعبارة أخرى عند التكافؤ يكون التفاعل في الشروط الستوكيومترية .

- عبارة $[I_2]$ بدلالة C_3 ، V_E ، V :

عند التكافؤ يكون التفاعل في الشروط الستوكيومترية و اعتمادا على معادلة المعايرة يكون :

$$\begin{aligned} \frac{n_0(I_2)}{1} &= \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2} \\ \frac{[I_2]V}{1} &= \frac{C_3 V_E}{2} \rightarrow [I_2] = \frac{C_3 V_E}{2V} \end{aligned}$$

3- جدول التقدم :

| الحالة | التقدم | $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ | $+ 2\text{I}^-(\text{aq})$ | $+ 2\text{H}^+(\text{aq})$ | $= 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{I}_2(\text{aq})$ |
|----------|---------|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------------|---|
| ابتدائية | $x = 0$ | $3.2 \cdot 10^{-3}$ | $1.84 \cdot 10^{-2}$ | زيادة | زيادة |
| انتقالية | x | $3.2 \cdot 10^{-3} - x$ | $1.84 \cdot 10^{-2} - 2x$ | زيادة | زيادة |
| نهائية | x_f | $3.2 \cdot 10^{-3} - x_f$ | $1.84 \cdot 10^{-2} - 2x_f$ | زيادة | زيادة |

$$\bullet n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = C_2 V_2 = 0.1 \cdot 0.032 = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\bullet n_0(\text{I}^-) = C_1 V_1 = 0.05 \cdot 0.368 = 1.84 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

■ اثبات أن الماء الأكسجيني هو المتفاعل المحد :

- إذا اختفى H_2O_2 كلياً :

$$3.2 \cdot 10^{-3} - x = 0 \rightarrow x = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

- إذا اختفى I^- كلياً :

$$1.84 \cdot 10^{-2} - 2x = 0 \rightarrow x = 9.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

إذن : $x_{\max} = x_f = 9.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ و المتفاعل المحد هو الماء الأكسجيني H_2O_2 .

4- تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

السرعة الحجمية للتفاعل هي مقدار تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن في 1L من الوسط التفاعلي يعبر عنها بالعلاقة :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

- قيمة السرعة الحجمية :

- نكتب عبارة السرعة الحجمية بدلالة ميل مماس المنحنى $\frac{d[\text{I}_2]}{dt}$.

- لدينا حسب تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

من جدول التقدم :

$$n(\text{I}_2) = x \rightarrow [\text{I}_2] = \frac{x}{V} \rightarrow \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = V \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

و منه تصبح عبارة السرعة الحجمية :

$$v = \frac{1}{V} V \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \rightarrow v = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

من البيان :

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{200} = 2 \cdot 10^{-5}$$

ومنه :

$$v = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.min}$$

5- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:
هو الزمن اللازم لبلوغ نصف التقدم النهائي أي :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x = x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$$

و بما أن $[I_2]$ يتناسب مع x ($[I_2] = \frac{x}{V}$) يمكن كتابة :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x = x_{1/2} = \frac{[I_2]_f}{2}$$

بالإسقاط في البيان نجد : $t_{1/2} = 50 \text{ s}$.

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 013

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

المالغ خير متوفرا

لإيا

في أقرب وقت إن شاء الله

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 014

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

المالغ خير متوفرا

لإيا

في أقرب وقت إن شاء الله

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 015

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

المالغ خير متوفرا

لإيا

في أقرب وقت إن شاء الله

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

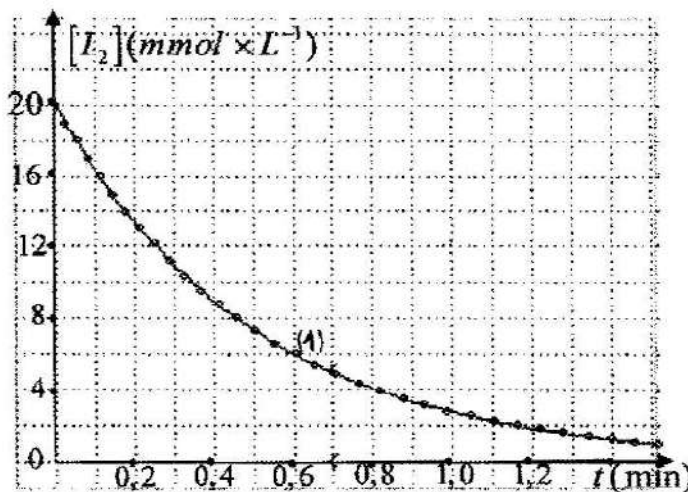
3AS U01 - Exercice 016

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2010 - علوم تجريبية) (**)

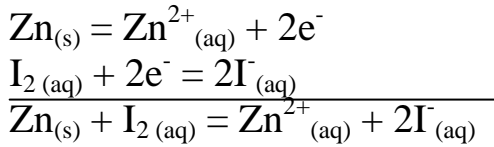
- نأخذ عينة من منظف طبي للجروح عبارة عن سائل يحتوي أساسا على ثنائي اليود $I_2(aq)$ تركيزه المولي C_0 . نضيف لها قطعة من الزنك $Zn(s)$ فنلاحظ تناقص الشدة اللونية للمنظف .
- 1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي الحادث ، علما أن الثنائيتين الداخلتين في التفاعل هما :
- $$(Zn^{2+}_{(aq)}/Zn(s)) , (I_2(aq)/I^-_{(aq)})$$
- 2- التجربة الأولى : عند درجة الحرارة $20^\circ C$ نضيف إلى حجم $V = 50 \text{ mL}$ من المنظف قطعة من Zn ، و نتابع عن طريق المعايرة تغيرات $[I_2(aq)]$ بدلالة الزمن t فنحصل على البيان $[I_2(aq)] = f(t)$ (الشكل) .



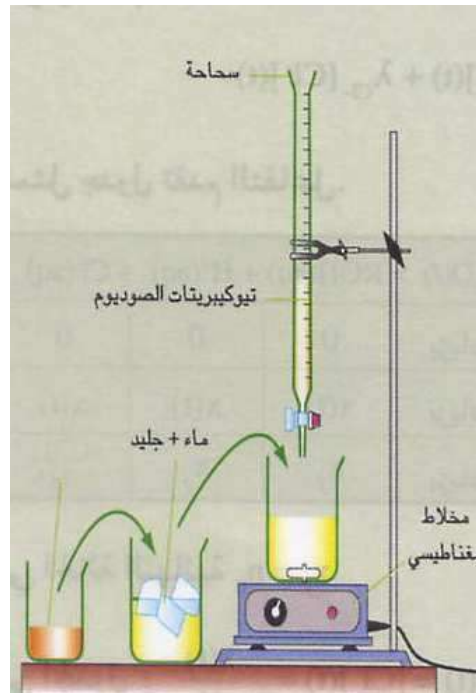
- أ- اقترح بروتوكولا تجريبيا للمعايرة المطلوبة مع رسم الشكل التخطيطي .
- ب- عرف السرعة الحجمية لاختفاء I_2 مبينا طريقة حسابها بيانيا .
- ج- كيف تتطور السرعة الحجمية لاختفاء I_2 مع الزمن ؟ فسر ذلك .
- 3- التجربة الثانية : نأخذ نفس الحجم V من نفس العينة عند الدرجة $20^\circ C$ ، نضعها في حوجلة عيارية سعتها 100 mL ثم نكمل الحجم بواسطة الماء المقطر إلى خط العيار و نسكب محتواها في بيشر و نضيف إلى المحلول قطعة من الزنك .
- توقع شكل البيان (2) $[I_2(aq)] = f(t)$ و ارسمه ، كيفيا ، في نفس المعلم مع البيان (1) للتجربة الأولى . علل .
- 4- التجربة الثالثة : نأخذ نفس الحجم V من نفس العينة ، ترفع درجة الحرارة إلى $80^\circ C$ ، توقع شكل البيان (3) $[I_2(aq)] = f(t)$ و ارسمه كيفيا ، في نفس المعلم السابق .
- 5- ما هي العوامل الحركية التي تبرزها هذه التجارب ؟ ماذا تستنتج ؟

حل التمرين

1- معادلة التفاعل :



2- أ- البروتوكول التجريبي :



- نأخذ عينات مختلفة متساوية الحجم من الوسط التفاعلي .
 - نضع في السحاحة محلول مرجع مثل ثيوكبريتات الصوديوم .
 - عند لحظة t_1 معينة نضيف قطع من الجليد إلى العينة المراد معايرتها بغرض توقيف التفاعل ثم نضيف لها قطرات من صمغ النشاء فيتلون محلول العينة بالأزرق .
 - نضيف قطرة قطرة من المحلول المرجع الموجود في السحاحة حتى يختفي اللون الأزرق مما يدل على بلوغ التكافؤ .
 - من عبارة التكافؤ نستنتج تركيز I_2 في العينة و هو نفسه تركيز I_2 في الوسط التفاعلي .
 - نعيد نفس العملية عند لحظات أخرى مختلفة و ندون النتائج في جدول .
- ب- تعريف السرعة الحجمية :

هي سرعة التفاعل من أجل وحدة الحجم للوسط التفاعلي يعبر عنها بالعلاقة : $v' = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$

- لحساب سرعة التفاعل اعتمادا على المنحنى $[I_2] = f(t)$ نقوم بما يلي :

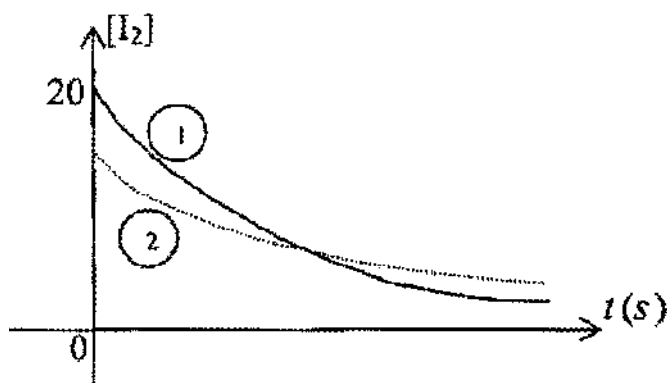
▪ نعبر عن سرعة التفاعل بدلالة ميل مماس المنحنى $\frac{d[I_2]}{dt}$.

▪ نحسب ميل مماس المنحنى $[I_2] = f(t)$ و اعتمادا على العلاقة الأخيرة نحسب قيمة سرعة التفاعل .

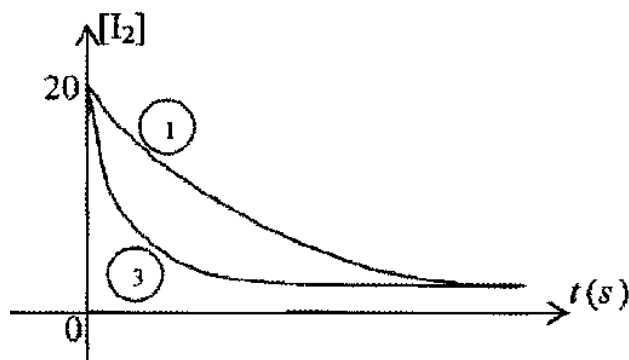
ج- السرعة الحجمية تتناقص مع مرور الزمن بسبب تناقص تركيز الوسط التفاعلي بـ I_2 . يفسر ذلك بتناقص التصادمات الفعالة التي تتناقص بتناقص التركيز .

3- البيان (2) :

عند التمديد تتناقص تراكيز الأفراد الكيميائي في الوسط التفاعلي و بتناقصها تتناقص سرعة التفاعل بفعل تناقص التصادمات الفعالة ، إذن يكون البيان (2) كما يلي :



4- بارتفاع درجة الحرارة تزداد سرعة التفاعل بفعل ازدياد التصادمات الفعالة و عليه يكون البيان (3) كما يلي :



5- العوامل الحركية التي تبرزها هذه التجربة هي :

- التركيز المولي للمتفاعلات .
- درجة الحرارة .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 017

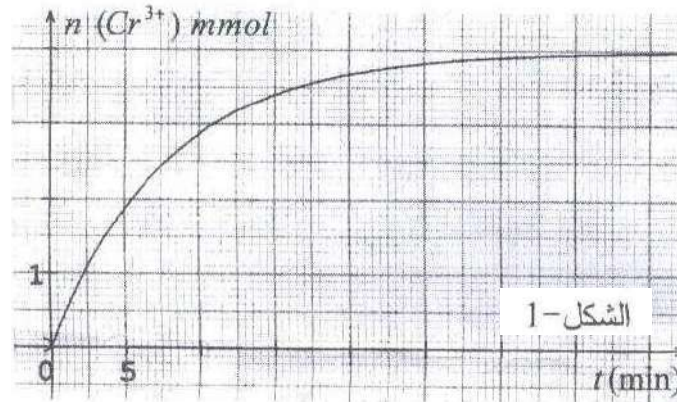
المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2011 - علوم تجريبية) (**)

لدراسة تطور حركية التحول بين شوارد البيكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ و محلول حمض الأوكساليك $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{aq})$ نمزج في اللحظة $t = 0\text{s}$ حجما $V_1 = 40\text{ mL}$ من محلول بيكرومات البوتاسيوم $(2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}))$ تركزه المولي $C_1 = 0.2\text{ mol.L}^{-1}$ مع حجم $V_2 = 60\text{ mL}$ من محلول حمض الأوكساليك تركيزه المولي مجهول C_2 .

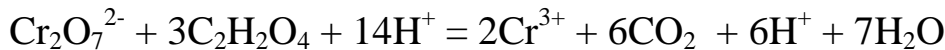
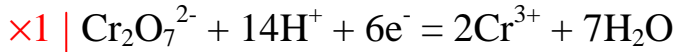
1- إذا كانت الثنائيتان المشاركتان في التفاعل هما : $(\text{CO}_2(\text{aq})/\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}))$ و $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq}))$.
أ- أكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل أكسدة - إرجاع النمذج للتحول الكيميائي الحادث .
ب- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .



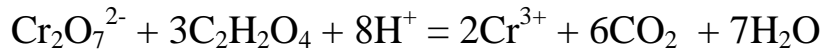
- 2- يمثل (الشكل-1) المنحنى البياني لتطور كمية مادة $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ بدلالة الزمن .
أوجد من البيان :
أ- سرعة تشكل شوارد $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ في اللحظة $t = 20\text{ min}$
ب- التقدم النهائي X_f .
ج- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
3- أ- باعتبار التحول تاما عين المتفاعل المحد .
ب- أوجد التركيز المولي لمحلول حمض الأوكساليك C_2 .

حل التمرين

1- أ- المعادلة المعبرة عن تفاعل الأكسدة الإرجاعية :



و باختزال H^+ تصبح المعادلة النهائية المعبرة عن تفاعل الأكسدة الإرجاعية :



ب- جدول التقدم :

| الحالة | التقدم | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ | | | | | |
|----------|---------|---|-------------------------------|-------|--------|--------|-------|
| ابتدائية | $x = 0$ | $8 \cdot 10^{-3}$ | C_2V_2 | زيادة | 0 | 0 | زيادة |
| انتقالية | x | $8 \cdot 10^{-3} - x$ | $\text{C}_2\text{V}_2 - 3x$ | زيادة | $2x$ | $6x$ | زيادة |
| نهائية | x_f | $8 \cdot 10^{-3} - x_f$ | $\text{C}_2\text{V}_2 - 3x_f$ | زيادة | $2x_f$ | $6x_f$ | زيادة |

$$\blacksquare n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = C_1 V_1 = 0.2 \cdot 0.04 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

2- أ- سرعة تشكل Cr^{3+} عند اللحظة $t = 20 \text{ min}$:

و لدينا حسب تعريف سرعة تشكل Cr^{3+} :

$$v(\text{Cr}^{3+}) = \frac{d n(\text{Cr}^{3+})}{dt}$$

بعد رسم المماس عند اللحظة $t = 20 \text{ min}$ و حساب ميله في هذه اللحظة نجد : $\frac{d n(\text{Cr}^{3+})}{dt} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ و منه :

$$v(\text{Cr}^{3+}) = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/min}$$

ب- التقدم النهائي :

من البيان :

$$n_f(\text{Cr}^{3+}) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

من جدول التقدم :

$$n_f(\text{Cr}^{3+}) = 2x_f \rightarrow x_f = \frac{n_f(\text{Cr}^{3+})}{2} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ج- زمن نصف التفاعل :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{2} = 10^{-3} \text{ mol}$$

و اعتمادا على جدول التقدم :

$$n_{1/2}(\text{Cr}^{3+}) = 2 x_{1/2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

بالاسقاط في البيان نجد : $t_{1/2} = 5.1 \text{ min}$.

3- أ- المتفاعل المحد :

بما أن التفاعل تام يكون :

$$x_{\max} = x_f = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

و من جدول التقدم :

$$n_f(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 8 \cdot 10^{-3} - x_f = 8 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \neq 0$$

هذا يعني أن $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ لم يختفي كلياً في نهاية التفاعل ، أي أنه ليس المتفاعل المحد و بما أن التفاعل لم يكون في الشروط الستوكيومترية فمن المؤكد أن المتفاعل المحد هو حمض الأوكساليك .

ب- التركيز المولي لمحلول حمض الأوكساليك :

بما أن حمض الأوكساليك متفاعل محد يكون اعتمادا على جدول التقدم :

$$C_2 V_2 - 3x_f = 0 \rightarrow C_2 = \frac{3x_f}{V_2} = \frac{3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{0.06} = 0.1 \text{ mol/L}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 018

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2012 - رياضيات) (*)

نسكب في بيشر حجا $V_1 = 50 \text{ mL}$ من محلول يود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_1 = 3.2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ، ثم نضيف له حجا $V_2 = 50 \text{ mL}$ من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_2 = 0.20 \text{ mol.L}^{-1}$. نلاحظ أن المزيج التفاعلي يصفر ، ثم يأخذ لونا بنيا نتيجة التشكل التدريجي لثنائي اليود $I_{2(aq)}$ و أن الثنائيتين المشاركتين في التفاعل هما : $S_2O_8^{2-}_{(aq)}/SO_4^{2-}_{(aq)}$ و $I_2(aq)/I^-_{(aq)}$.

- 1- اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي الحادث .
- 2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل ، ثم عين المتفاعل المحد .
- 3- بين أن التركيز المولي اليود المتشكل $I_{2(aq)}$ في كل لحظة t يعطى بالعلاقة :

$$V = V_1 + V_2 \quad \text{حيث} \quad [I_{2(aq)}] = \frac{C_1 V_1}{2V} - \frac{[I^-_{(aq)}]}{2}$$

- 4- سمحت إحدى طرق متابعة التحول الكيميائي بحساب التركيز المولي لشوارد اليود $[I_{2(aq)}]$ كل 5 min في المزيج التفاعلي و دونت النتائج في الجدول التالي :

| t (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|---|------|------|-----|-----|-----|-----|
| $[I^-_{(aq)}] (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$ | 16.0 | 12.0 | 9.6 | 7.7 | 6.1 | 5.1 |
| $[I_{2(aq)}] (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$ | | | | | | |

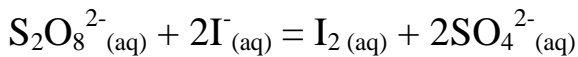
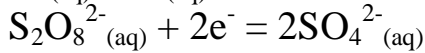
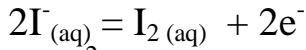
أ- أكمل الجدول ، ثم أرسم المنحنى البياني $[I_{2(aq)}] = f(t)$ على ورقة ميليمترية ترفق مع ورقة الإجابة .

ب- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، ثم عين قيمته .

ج- احسب سرعة التفاعل في اللحظة $t = 20 \text{ min}$ ، ثم استنتج سرعة اختفاء شوارد اليود في نفس اللحظة .

حل التمرين

1- معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي الحادث :



2- جدول التقدم :

| الحالة | التقدم | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ | + | 2I^- | = | I_2 | + | 2SO_4^{2-} |
|----------|---------|-----------------------------|---|----------------------------|---|--------------|---|---------------------|
| ابتدائية | $x = 0$ | 10^{-2} | | $1.6 \cdot 10^{-2}$ | | 0 | | 0 |
| انتقالية | x | $10^{-2} - x$ | | $1.6 \cdot 10^{-2} - 2x$ | | x | | x |
| نهائية | x_f | $10^{-2} - x_f$ | | $1.6 \cdot 10^{-2} - 2x_f$ | | x_f | | x_f |

$$\bullet n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = C_2 V_2 = 0.2 \cdot 0.05 = 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\bullet n_0(\text{I}^-) = C_1 V_1 = 3.2 \cdot 10^{-1} \cdot 0.05 = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

- نحدد المتفاعل المحد :

- إذا اختفى $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ كلياً :

$$10^{-2} - x = 0 \rightarrow x = 10^{-2} \text{ mol}$$

- إذا اختفى I^- كلياً :

$$1.6 \cdot 10^{-2} - 2x = 0 \rightarrow x = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

إذن : $x_{\text{max}} = x_f = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ و المتفاعل المحد هو I^- (شوارد اليود) .

3- إثبات العلاقة :

اعتماداً على جدول التقدم :

$$\bullet n(\text{I}_2) = x \dots\dots\dots (1)$$

$$\bullet n(\text{I}^-) = C_1 V_1 - 2x \dots\dots\dots (2)$$

بتعويض (1) في (2) نجد :

$$n(\text{I}^-) = C_1 V_1 - 2 n(\text{I}_2)$$

$$2n(\text{I}_2) = C_1 V_1 - n(\text{I}^-)$$

بقسمة الطرفين على V (حجم الوسط التفاعلي)

$$2 \frac{n(\text{I}_2)}{V} = \frac{C_1 V_1 - n(\text{I}^-)}{V}$$

$$2 \frac{n(\text{I}_2)}{V} = \frac{C_1 V_1}{V} - \frac{n(\text{I}^-)}{V}$$

$$2[I_2] = \frac{C_1 V_1}{V} - [I^-] \rightarrow [I_2] = \frac{C_1 V_1}{2V} - \frac{[I^-]}{2}$$

4- إكمال الجدول :

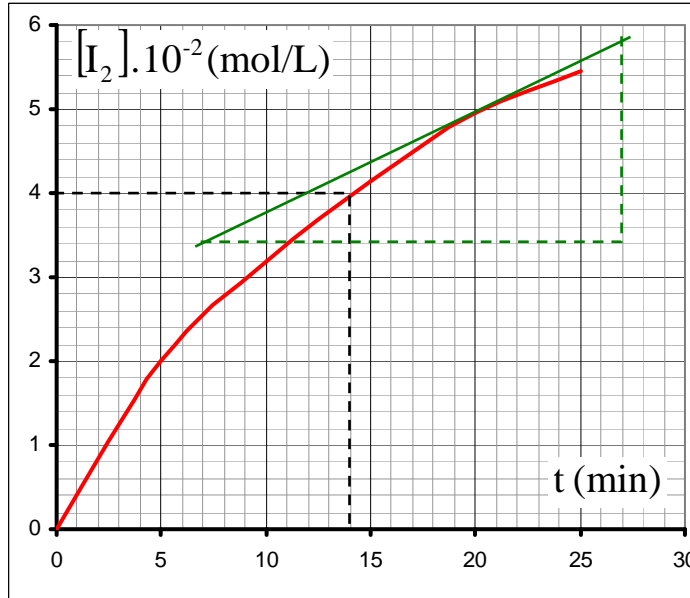
من العلاقة السابقة :

$$[I_2] = \frac{3.2 \cdot 10^{-1} \cdot 0.05}{2(0.05 + 0.05)} - \frac{[I^-]}{2} \rightarrow [I_2] = 8 \cdot 10^{-2} - \frac{[I^-]}{2}$$

و من هذه العلاقة نملاً الجدول :

| | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|
| t (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| $[I^-]_{(aq)} (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$ | 16.0 | 12.0 | 9.6 | 7.7 | 6.1 | 5.1 |
| $[I_{2(aq)}] (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$ | 0 | 2.00 | 3.20 | 4.15 | 4.95 | 5.45 |

- المنحنى البياني $[I_2] = f(t)$:



ب- تعريف زمن نصف التفاعل :

هو الزمن اللازم لبلوغ نصف التقدم النهائي ..

• حسابه :

- حسب التعريف :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x = x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{2} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$n_{1/2}(I_2) = x_{1/2} \rightarrow [I_2]_{1/2} = \frac{x_{1/2}}{V} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{0.05 + 0.05} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

بالإسقاط في البيان نجد : $t_{1/2} = 14 \text{ min}$

ج- سرعة التفاعل عند $t = 20 \text{ min}$:

- نكتب عبارة سرعة التفاعل بدلالة ميل مماس المنحنى $\frac{d[I_2]}{dt}$.

- ولدينا حسب تعريف سرعة التفاعل :

$$v = \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

- من جدول التقدم :

$$n(I_2) = x \rightarrow [I_2] = \frac{x}{V} \rightarrow \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = V \frac{d[I_2]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة سرعة التفاعل نجد :

$$v = V \frac{d[I_2]}{dt}$$

من البيان و بعد رسم المماس عند اللحظة $t = 20 \text{ min}$ يكون :

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{2.4 \cdot 10^{-2}}{4} = 6 \cdot 10^{-3}$$

و منه :

$$v = (0.05 + 0.05) \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

• سرعة اختفاء I^- :

الطريقة (1) :

مباشرة من العلاقة التي نحصل عليها اعتمادا على معادلة التفاعل :

$$\frac{v}{1} = \frac{v(I^-)}{2} \rightarrow v(I^-) = 2v = 2 \cdot 6 \cdot 10^{-4} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min}$$

الطريقة (2) :

- نكتب عبارة سرعة اختفاء I^- بدلالة ميل مماس المنحنى $\frac{d(I_2)}{dt}$.

- لدينا حسب تعريف سرعة اختفاء I^- :

$$v(I^-) = - \frac{dn(I^-)}{dt}$$

من جدول التقدم :

$$\begin{aligned} \blacksquare n(I_2) &= x \\ \blacksquare n(I^-) &= 1.6 \cdot 10^{-2} - 2x \end{aligned}$$

و منه :

$$n(I^-) = 1.6 \cdot 10^{-2} - 2n(I_2) \rightarrow n(I^-) = 1.6 \cdot 10^{-2} - 2[I_2]V_S$$

$$\frac{dn(I^-)}{dt} = -2V_S \frac{d[I_2]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة سرعة اختفاء I^- يكون :

$$v = -(-2V_S \frac{d[I_2]}{dt}) \rightarrow v = 2V_S \frac{d[I_2]}{dt}$$

و جدنا سابقا من البيان : $\frac{d[I_2]}{dt} = 6.10^{-4}$ و منه :

$$v(I^-) = 2 (0.05 + 0.05) \cdot 6 \cdot 10^{-4} = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

و هي نفس النتيجة المتحصل عليها في الطريقة (1) .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 019

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2013 - رياضيات) (**)

كتب على قارورة ماء جافيل المعلومات التالية :

- يحفظ في مكان بارد معزولا عن الأشعة الضوئية .

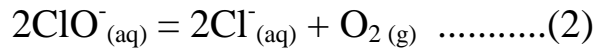
- لا يمزج مع منتجات أخرى .

- بلاماسته لمحلول حمضي ينتج غاز سام .

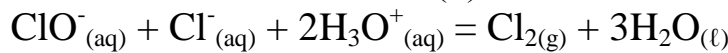
إن ماء جافيل منتج شائع يستعمل في التنظيف و التطهير . نحصل على ماء جافيل من تفاعل غاز ثنائي الكلور Cl_2 مع محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ ينمذج هذا التحول بالمعادلة (1) :



يتفكك ماء جافيل ببطء في الشروط العادية وفق المعادلة (2) :



أما في وسط حمضي ينمذج التفاعل وفق المعادلة (3) :



1- أنجز جدول التقدم للتفاعل المنمذج وفق المعادلة (2) .

2- اعتمادا على البيانيين (الشكل-8) ، المعبرين عن تغيرات تركيز شوارد $ClO^-_{(aq)}$ في التفاعل المنمذج بالمعادلة (2) بدلالة الزمن .

أ- استنتج تركيز شوارد $ClO^-_{(aq)}$ في اللحظة :

$t = 8$ semaines من أجل درجتي الحرارة :

$\theta_1 = 30^\circ C$ و $\theta_2 = 40^\circ C$.

ب- عرف السرعة الحجمية للتفاعل ، و بين أن

عبارتها تكتب بالشكل التالي : $v = -\frac{1}{2} \times \frac{d[ClO^-]}{dt}$.

ج- أحسب قيمة السرعة الحجمية في اللحظة : $t = 0$ من أجل درجتي الحرارة :

$\theta_1 = 30^\circ C$ و $\theta_2 = 40^\circ C$.

د- هل النتائج المتحصل عليها في السؤالين (2-أ) ،

(2-ج) تبرر المعلومة " يحفظ في مكان بارد " ؟

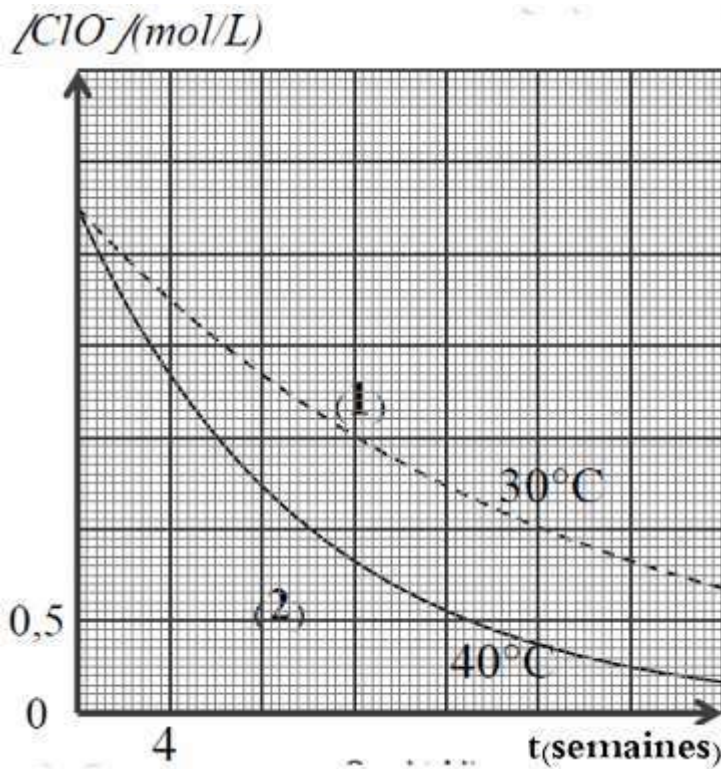
علل .

3- عرف زمن نصف التفاعل ، ثم جد قيمته انطلاقا

من المنحنى (2) ، علما أن التفكك تام .

4- أعط رمز و اسم الغاز السام المشار على

القارورة .



حل التمرين

1- قبول تقدم التفاعل المنمنح وفق المعادلة (2)

| الحالة | التقدم | $2\text{ClO}^- = 2\text{Cl}^- + \text{O}_2$ | | |
|-----------|--------|---|--------|-------|
| البدء | $x=0$ | $n_0(\text{ClO}^-)$ | 0 | 0 |
| المتتالية | x | $n_0(\text{ClO}^-) - 2x$ | $2x$ | x |
| النهاية | x_f | $n_0(\text{ClO}^-) - 2x_f$ | $2x_f$ | x_f |

2- P- تركيز ClO^- في اللحظة $t = 8 \text{ sem}$ من أجل $\theta_1 = 30^\circ$ و $\theta_2 = 40^\circ$
 لا مسبقاً المباشرة في البيان و بالأخذ بعين الاعتبار سلم الرسم نجد:

$$\theta = 30^\circ \rightarrow [\text{ClO}^-] = 3,7 \text{ (cm)} \times 0,5 = 1,85 \text{ mol/L}$$

$$\theta = 40^\circ \rightarrow [\text{ClO}^-] = 2,5 \text{ (cm)} \times 0,5 = 1,25 \text{ mol/L}$$

ب- تحريف السرعة الحجمية
 هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم (L) يعبر عنها
 بالعلاقة: $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt}$$

لدينا

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

من جدول التقدم:

$$n(\text{ClO}^-) = n_0(\text{ClO}^-) - 2x$$

$$[\text{ClO}^-]V = CV - 2x$$

$$2x = CV - [\text{ClO}^-]V$$

$$x = \frac{CV}{2} - \frac{V}{2} [\text{ClO}^-]$$

$$\frac{dx}{dt} = 0 - \frac{V}{2} \frac{d[ceO]}{dt} = -\frac{V}{2} \frac{d[ceO]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة السرعة الحجمية :

$$v = \frac{1}{V} \left(-\frac{V}{2} \frac{d[ceO]}{dt} \right) \rightarrow v = -\frac{1}{2} \frac{d[ceO]}{dt}$$

ج- قيمة السرعة الحجمية في اللحظة $t = 0$ من أجل $\theta = 30^\circ$ و $\theta = 40^\circ$:
وجدنا سابقا :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[ClO^-]}{dt}$$

من البيان :

- $\theta = 30^\circ \rightarrow \frac{d[ClO^-]}{dt} = -\frac{5.4 \cdot 0.5}{5.4} = -0.135$
 $\rightarrow v = -\frac{1}{2}(-0.135) = 6.75 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.sem}$
- $\theta = 30^\circ \rightarrow \frac{d[ClO^-]}{dt} = -\frac{5.4 \cdot 0.5}{2.5 \cdot 4} = -0.27$
 $\rightarrow v = -\frac{1}{2}(-0.27) = 1.35 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L.sem}$

د- نعم هذه النتائج تبرر ما كتب على اللاصقة لأن ارتفاع درجة الحرارة تزيد من سرعة التفاعل وبالتالي ازدياد سرعته تفلك ClO^- هذه الساردة هي التي تضاف على ماء جافيل صيرة التنطيط ولجعلها تبقى في ماء جافيل مدلا أطول يجب وضع ماء جافيل في مكان بارد .

3- تعريف زمن نصف التفاعل :

هو الزمن اللازم للمزج ليلوع التفاعل نصف تقدمه النهائي أي $\rightarrow x_{v_2} = \frac{x_0}{2} \rightarrow t_{v_2} = t_{1/2}$

$$[ClO^-]_{t_2} = \frac{n_{t_2}(ClO^-)}{V}$$

$$[ClO^-]_{t_2} = \frac{n_{t_2}(ClO^-)}{V}$$

$$n_{t_2}(ClO^-) = n_0(ClO^-) - 2x_{t_2}$$

من جدول التكم

ومن تعريف x_{t_2} نكتب:

$$n_{t_2}(ClO^-) = n_0(ClO^-) - \frac{2x}{2}$$

- بما أن التفاعل تام يكون في نهاية التفاعل ولا عتبار على جدول التكم:

$$n_0(ClO^-) - 2x = 0 \rightarrow x = n_0(ClO^-)$$

ومند يصبح:

$$n_{t_2}(ClO^-) = n_0(ClO^-) - \frac{n_0(ClO^-)}{2} = \frac{2n_0(ClO^-) - n_0(ClO^-)}{2} = \frac{n_0(ClO^-)}{2}$$

$$[ClO^-]_{t_2} = \frac{n_{t_2}(ClO^-)}{V} = \frac{n_0(ClO^-)}{2V} = \frac{1}{2} \frac{n_0(ClO^-)}{V}$$

وحيث أن $n_0(ClO^-) = [ClO^-]_0 \cdot V$ نكتب:

$$[ClO^-]_{t_2} = \frac{1}{2} [ClO^-]_0 = \frac{[ClO^-]_0}{2}$$

من البيانات:

$$[ClO^-]_0 = 5,4 \times 0,5 = 2,7 \text{ mol/L}$$

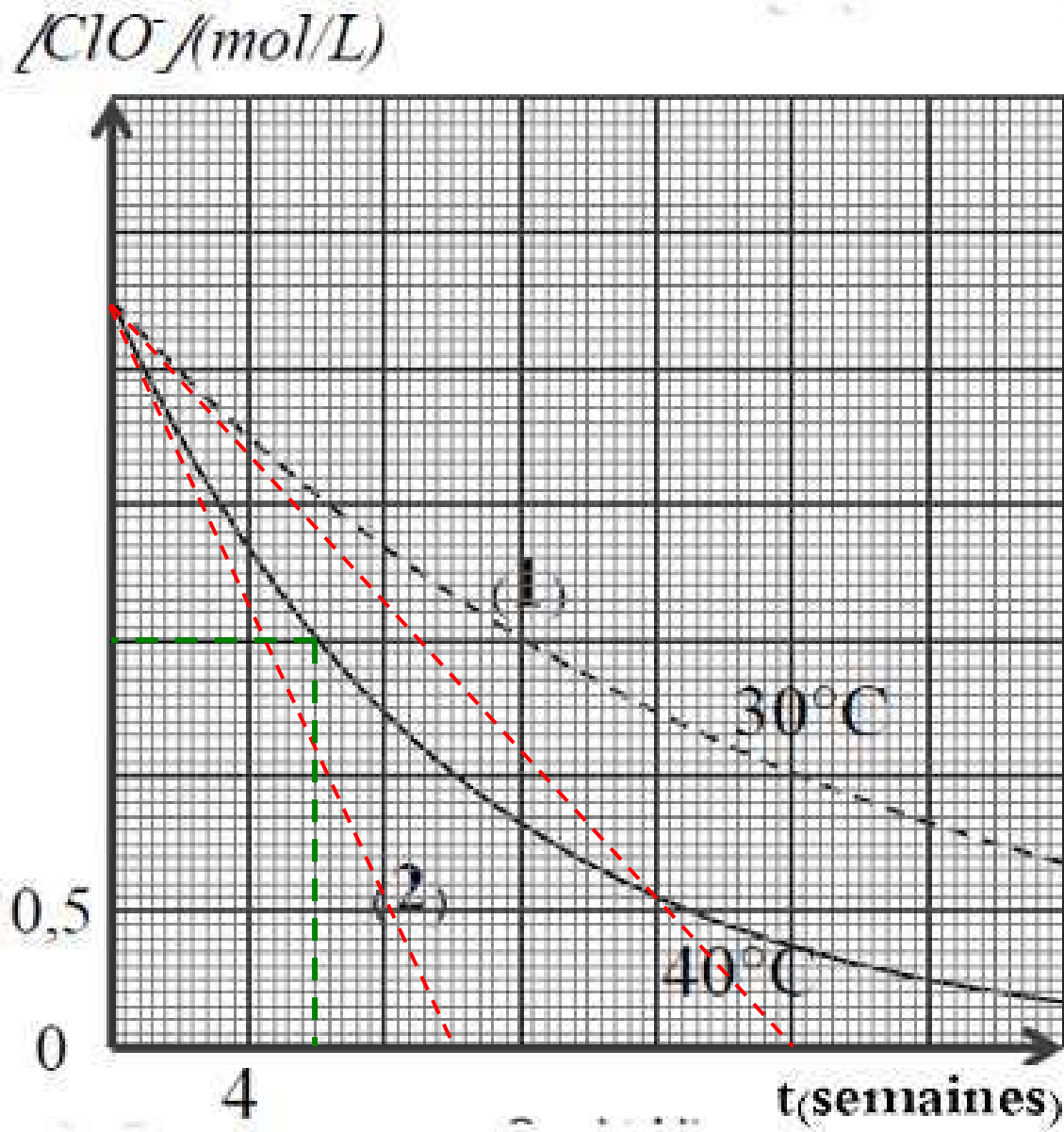
ومند:

$$[ClO^-]_{t_2} = \frac{2,7}{2} = 1,375 \text{ mol/L}$$

الاستط في البيانات مع الأخذ بعين الاعتبار رسم

الرسم نجد $t_{1/2} = 7,2 \text{ sem}$

4- الغاز الخائفة صرفة Cl_2 .



www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 020

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2009 - رياضيات) (**)

يحفظ الماء الأكسجيني (محلول لبروكسيد الهيدروجين $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ في قارورات خاصة بسبب التفكك الذاتي البطيء) . تحمل الورقة الملصقة على قارورته في المختبر الكتابة ماء أكسجيني (10V) ، و تعني (1L) من الماء الأكسجيني ينتج بعد تفككه 10L من غاز ثنائي الأكسجين في الشروط النظاميين حيث الحجم المولي $V_M = 22.4 \text{ L.mol}^{-1}$

1- ينمذج التفكك الذاتي للماء الأكسجيني بالتفاعل ذي المعادلة الكيميائية التالية :

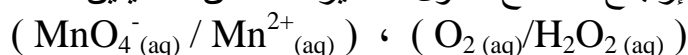


أ- بين أن التركيز المولي الحجمي للماء الأكسجيني هو : $C = 0.893 \text{ mol.L}^{-1}$.
ب- نضع في حوجة حجما V_i من الماء الأكسجيني و نكمل الحجم بالماء المقطر إلى 100 mL .
• كيف تسمى هذه العملية ؟

• استنتج الحجم V_i علما أن المحلول الناتج تركيزه المولي $C_1 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$.

2- لغرض التأكد من الكتابة السابقة (10V) عايرنا 20 mL من المحلول الممدد بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم ($\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$) المحمض ، تركيزه المولي $C_2 = 0.02 \text{ mol.L}^{-1}$ فكان الحجم المضاف عند التكافؤ $V_E = 38 \text{ mL}$.

أ- أكتب معادلة التفاعل أكسدة- إرجاع النمذج لتحول المعايرة علما أن الثنائيتين الداخلتين في هذا التفاعل هما :



ب- استنتج التركيز المولي الحجمي لمحلول الماء الأكسجيني الابتدائي ، و هل تتوافق هذه النتيجة التجريبية مع ما كتب على ملصوقة القارورة ؟

حل التمرين

1- أ- إثبات أن التركيز المولي الحجمي للماء الأكسجيني هو $C = 0.893 \text{ mol.L}^{-1}$:

| الحالة | التقدم | $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | | |
|----------|---------|--|--------|-------|
| ابتدائية | $x = 0$ | n_0 | 0 | 0 |
| انتقالية | x | $n_0 - 2x$ | $2x$ | x |
| نهائية | x_f | $n_0 - 2x_f$ | $2x_f$ | x_f |

- إذا اعتبرنا $n(\text{O}_2)$ هي كمية O_2 المادة الناتجة في كل لحظة ، و $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ هي كمية H_2O_2 المختفية في كل لحظة يكون اعتمادا على جدول التقدم :

$$n(\text{O}_2) = x \quad , \quad n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2x$$

ومنه يمكن كتابة :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2n(\text{O}_2)$$

و حيث أن :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = CV$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{V_M}$$

يكون :

$$CV = 2 \frac{V(\text{O}_2)}{V_M} \rightarrow C = \frac{2 V(\text{O}_2)}{V_M \cdot V} = \frac{2V(\text{O}_2)}{22.4 \times V}$$

ومن تعريف (10V) يتشكل $V(\text{O}_2) = 10\text{L}$ من O_2 مقابل اختفاء $V = 1\text{L}$ من H_2O_2 ، بالتعويض في العبارة الأخيرة :

$$C = \frac{2 \times 10}{22.4 \times 1} = 0.893 \text{ mol/L}$$

ب- تسمى العملية بالتخفيف (أو التمديد) .

ج- قيمة V_1 :

أثناء التمديد لا تتغير كمية المادة و عليه :

$$n_1(\text{H}_2\text{O}_2) = n_1(\text{H}_2\text{O}_2)$$

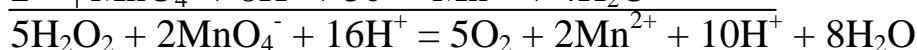
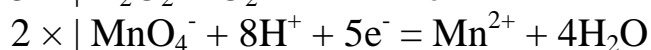
$$C_1 V_1 = C V_i$$

(V_1 هو الحجم الكلي : $V_1 = 100 \text{ mL}$)

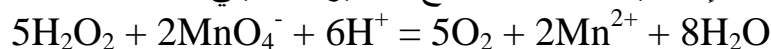
$$V_i = \frac{C_1 V_1}{C}$$

$$V_i = \frac{0.1 \cdot 0.1}{0.893} = 0.011\text{L} = 11 \text{ mL}$$

2-أ. معادلة التفاعل أكسدة- إرجاع النمذج لتحول المعايرة :



و باختزال H^+ تصبح المعادلة الإجمالية للتفاعل النمذج للمعايرة كما يلي :



ب- التركيز المولي للماء الأكسجيني :

عند التكافؤ و من المعادلة يكون :

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} = \frac{n_E(\text{MnO}_4^-)}{2}$$

$$\frac{CV}{5} = \frac{C_2 V_E}{2} \rightarrow C = \frac{5 C_2 V_E}{2V}$$

$$C = \frac{5 \cdot 0.02 \cdot 38 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 20 \cdot 10^{-3}} = 9.5 \cdot 10^{-2} = 0.095 \text{ mol/L}$$

و هي نفس القيمة تقريبا المتحصل عليها سابقا $C = 0.1 \text{ mol/L}$.

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

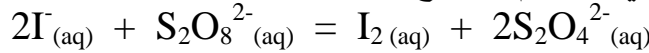
3AS U01 - Exercice 021

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

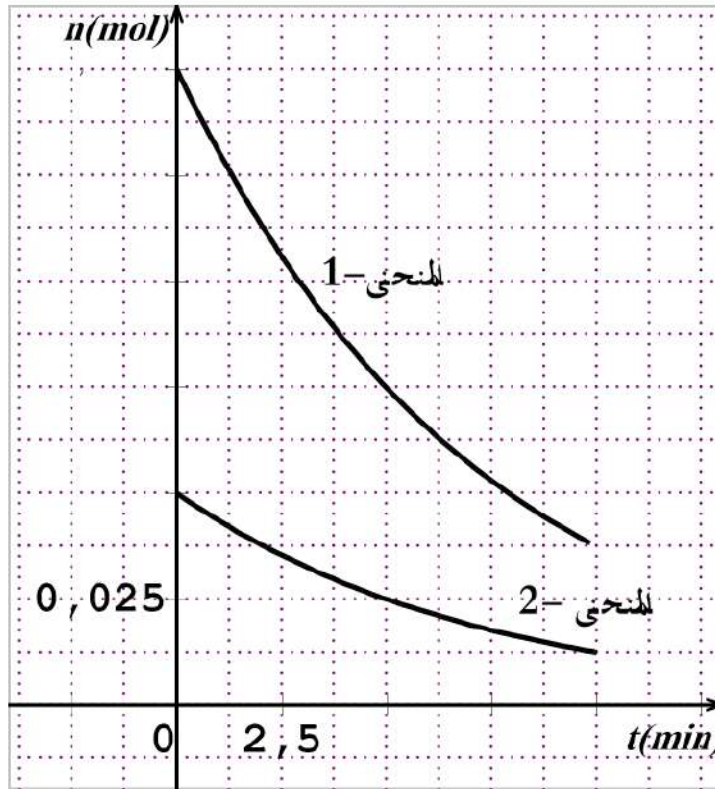
السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (*)

نريد دراسة التحول الكيميائي البطيء و التام النمذج بالمعادلة الآتية :



لهذا الغرض نمزج في اللحظة $t = 0$ حجا $V_1 = 50 \text{ mL}$ من المحلول $(2\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})})$ تركيزه المولي $C_1 = 1 \text{ mol/L}$ مع حجم $V_2 = 50 \text{ mL}$ من المحلول $(\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})})$ ذي التركيز المولي C_2 .
إن متابعة تغيرات كمية المادة المتبقية في الوسط التفاعلي لكل من I^- و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ خلال الزمن سمحت بالحصول على المنحنيين (1) ، (2) .



- 1- حدد المنحنى الموافق لتطور كمية المادة لشوارد اليود المتبقية $n(\text{I}^-)$.
- 2- هل المزيج الابتدائي في نسب ستوكيومترية ؟ استنتج المتفاعل المحد علما أن التفاعل تام و كذا مقدار التقدم الأعظمي X_{max} .
- 3- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ و احسب قيمته بيانيا .
- 4- إذا علمت أن سرعة اختفاء $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ هي : $v(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ، استنتج سرعة اختفاء I^- و كذا سرعة التفاعل .

حل التمرين

1- املحنى الموافق لتطور $n(I^-)$:

نحسب $n_0(S_2O_8^{2-})$:

$$n_0(S_2O_8^{2-}) = [S_2O_8^{2-}] V_1 = C_1 V_1 = 1 \times 0.05 = 0.05 \text{ mol}$$

وهذا يوافق املحنى (2) وعليه املحنى الموافق لتطور $n(I^-)$ هو املحنى (1).

2- المزيج الابتدائي في نسب ستوكيومترية أم لا واملتفاعل المحدد يكون المزيج الابتدائي في نسب ستوكيومترية اذا تحقق :

$$\frac{n_0(I^-)}{2} = n_0(S_2O_8^{2-})$$

$$n_0(S_2O_8^{2-}) = 0.05 \text{ mol}$$

وبما أن املحنى (1) يوافق تطور $n(I^-)$ يكون من خلاله :

$$n_0(I^-) = 6 \times 0.025 = 0.15 \text{ mol} \rightarrow \frac{n_0(I^-)}{2} = 0.075 \text{ mol}$$

- فلذا : $\frac{n_0(I^-)}{2} \neq n_0(S_2O_8^{2-})$ ، إذن المزيج الابتدائي ليس في نسب ستوكيومترية .

- املتفاعل المحد هو : $S_2O_8^{2-}$

- التقيم الاعظم : $x_{max} = 0.75$

3- تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم للبؤع نصف التقيم النهائي أي :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x}{2}$$

* قيمته :
بما أن $S_2O_8^{2-}$ متفاعل محدد يمكن استنتاج أن :

$$t = t_{1/2} \rightarrow n_{1/2}(S_2O_8^{2-}) = \frac{n_0(S_2O_8^{2-})}{2} = \frac{0.05}{2} = 0.025 \text{ mol}$$

ولاستقاط في املحنى (2) الموافق لتطور $n(S_2O_8^{2-})$ نجد $t = 5 \text{ min}$

4- سرعة اختفاء I^- وسرعة التفاعل :

اعتمادا على معادلة التفاعل يمكن كتابة :

$$v = \frac{v(I^-)}{2} = v(S_2O_8^{2-}) \quad \text{ومنه :}$$

$$v(I^-) = 2v(S_2O_8^{2-}) = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$$

$$v = v(S_2O_8^{2-}) = 6 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 022

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : ()**

المالغ خير متوفرا

لإيا

في أقرب وقت إن شاء الله

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 023

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

نمزج في اللحظة $t = 0$ كمية قدرها 0.03 mol من محلول برمنغنات البوتاسيوم ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) مع كمية قدرها 0.05 mol من محلول حمض الأوكزاليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ في وسط حمضي $V = 1 \text{ L}$ ، نحصل على وسط تفاعلي حجمه $V = 1 \text{ L}$.
تكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحويل بالشكل :



- لمتابعة هذا التحويل نأخذ خلال أزمنة مختلفة t حجما $V_P = 10 \text{ mL}$ للمزيج ثم نعاير كمية شوارد البرمنغنات المتبقية بواسطة محلول لكبريتات الحديد الثنائي ذي التركيز $C = 0.25 \text{ mol/L}$.
- 1- مثل جدول التقدم التفاعل (1) . هل المزيج الابتدائي ستوكيومتري ؟
 - 2- بين أنه في أي لحظة t تتحقق العلاقة : $[\text{CO}_2] = 0.15 - 5[\text{MnO}_4^-]$.
 - 3- أكتب معادلة المعايرة ثم :
- أ- عرف التكافؤ ، استنتج عبارة حجم محلول لكبريتات الحديد الثنائي المضاف عند التكافؤ V_E بدلالة C ، V_P و $[\text{MnO}_4^-]$.
- ب- أكمل جدول القياسات التالي ثم ارسم المنحنى $[\text{MnO}_4^-] = f(t)$.

| | | | | | | | |
|--|---|-----|-----|----|-----|-----|-----|
| t(s) | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 210 |
| $V_E \text{ (mL)}$ | 6 | 4.8 | 3.8 | 3 | 2.4 | 2 | 1.2 |
| $[\text{MnO}_4^-] 10^{-2} \text{ mol/L}$ | | | | | | | |

- ج- أحسب السرعة الحجمية لتشكّل CO_2 في اللحظة $t = 90 \text{ s}$.
- د- عرف ثم حدد زمن نصف التفاعل .
- يعطى : $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ ، $(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$.

أجوبة مفصلة

1 جدول التقدم :

| الحالة | التقدم | $5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$ | | | | | |
|----------|--------|--|---------------|-------|--------|---------|-------|
| ابتدائية | $x=0$ | 0.05 | 0.03 | زيادة | 0 | 0 | زيادة |
| انتقالية | x | $0.05 - 5x$ | $0.03 - 2x$ | زيادة | $2x$ | $10x$ | زيادة |
| نهائية | x_f | $0.05 - 5x_f$ | $0.03 - 2x_f$ | زيادة | $2x_f$ | $10x_f$ | زيادة |

1/ المزيج الابتدائي في الشروط الستوكيومترية أم لا :

نقارن بين $\frac{n_0(MnO_4^-)}{2}$ مع $\frac{n_0(H_2C_2O_4)}{5}$:

$$\bullet \frac{n_0(MnO_4^-)}{2} = \frac{0.03}{2} = 0.015$$

$$\bullet \frac{n_0(H_2C_2O_4)}{5} = \frac{0.05}{5} = 0.01$$

$$\frac{n_0(H_2C_2O_4)}{5} \neq \frac{n_0(MnO_4^-)}{2} \quad \text{نلاحظ}$$

اذن المزيج الابتدائي ليس في الشروط الستوكيومترية

$$[CO_2] = 0,15 - 5x[MnO_4^-] \quad \text{ثبات :}$$

من جدول التقدم :

$$n(CO_2) = 10x \quad \text{①}$$

$$n(MnO_4^-) = 0,03 - 2x \quad \text{②}$$

من ② :

$$2x = 0,03 - n(MnO_4^-)$$

$$x = 0,015 - 0,5n(MnO_4^-)$$

بالعويض في ① :

$$n(CO_2) = 10(0,015 - 0,5n(MnO_4^-))$$

وهذه :

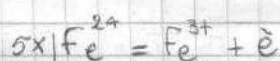
$$n(CO_2) = 0,15 - 5n(MnO_4^-)$$

بقسمة الطرفين على الحجم $V = 1L$ للوسط التفاعلي

$$\frac{n(CO_2)}{V} = \frac{0,15}{V} - \frac{5n(MnO_4^-)}{V}$$

$$[CO_2] = 0,15 - 5[MnO_4^-]$$

3 - معادلة تفاعل المعايرة :



٨ - تعريف التكافؤ :

عند التكافؤ تتفاعل كل كمية مادة MnO_4^{2-} الموجودة في البشور مع كل كمية مادة Fe^{2+} المضافة عند اللتكافؤ ، أي أن تفاعل المعايرة عند التكافؤ يكون في الشروك الستوكيومترية .

عبارة V_e بدلالة C ، V_p ، $[MnO_4^-]$:

$$\frac{n_o(Fe^{2+})}{5} = \frac{n_o(MnO_4^-)}{1}$$

$$\frac{C \cdot V_e}{5} = [MnO_4^-] \cdot V_p$$

$$V_E = \frac{5 [MnO_4^-] V_P}{C}$$

د- اكمال جدول القياسات :

من العلاقة السابقة :

$$[MnO_4^-] = \frac{C \cdot V_E}{5 \cdot V_P}$$

$$[MnO_4^-] = \frac{0.25 \cdot V_E}{5 \cdot 0.01} \rightarrow [MnO_4^-] = 5 V_E$$

$$[MnO_4^-] = 5 \cdot 10^{-3} V_E (ml)$$

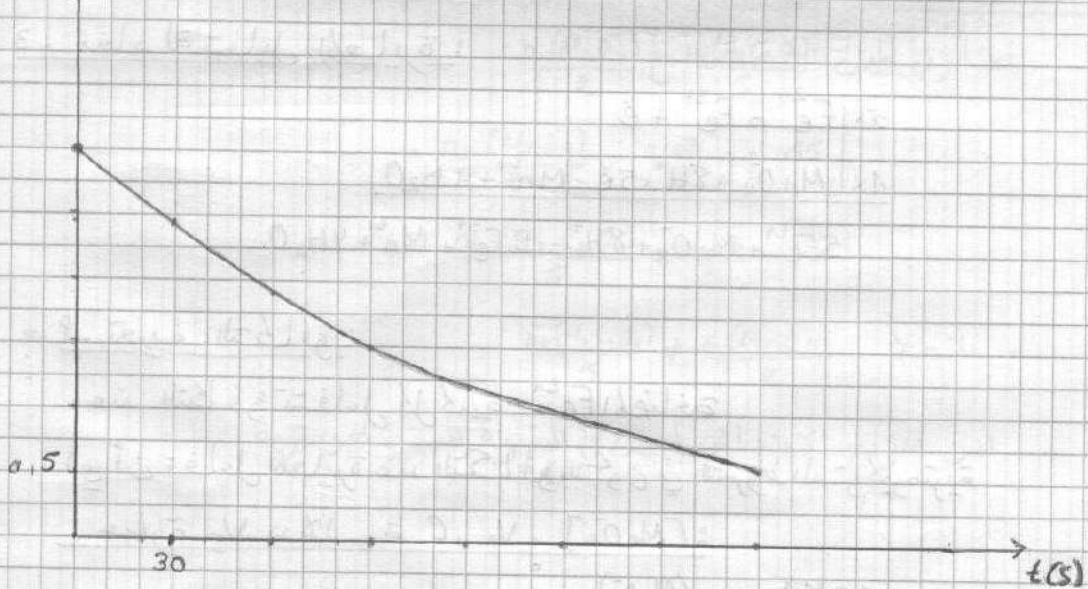
$$[MnO_4^-] = (5 \cdot 10^{-3} V_E (ml)) \cdot 10^{-2} mol/l$$

$$[MnO_4^-] = (0.5 V_E (ml)) \cdot 10^{-2} mol/l$$

ومن ثم نكمل الجدول :

| | | | | | | | |
|--|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t (s) | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 210 |
| V _E (ml) | 6 | 4.8 | 3.9 | 3 | 2.4 | 2 | 1.2 |
| [MnO ₄ ⁻] 10 ⁻² mol/l | 3 | 2.4 | 1.9 | 1.5 | 1.2 | 1 | 0.6 |

[MnO₄⁻] · 10⁻² mol/l



ج- السرعة الحجمية لتشكل CO₂ :

نكتب عبارة السرعة الحجمية بدلالة ميل المماس $\frac{d[MnO_4^-]}{dt}$ فنجد :

$$v = -5 \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt}$$

نبحث عن ميل المماس من المنحنى عند اللحظة $t = 90 \text{ s}$ ثم نحسب السرعة عند هذه اللحظة اعتماداً على العلاقة الأخيرة .

2- تعريف وحساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

زمن نصف التفاعل هو الزمن اللازم لبلوغ نصف التقدم النهائي أي :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$$

* من جدول تقدم التفاعل المدروس :

عند اختفاء $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ كلياً :

$$0.05 - 5x = 0 \rightarrow x = 0.01 \text{ mol}$$

عند اختفاء MnO_4^- كلياً :

$$0.03 - 2x = 0 \rightarrow x = 0.015$$

اذن :

$$x_{\text{Max}} = x_f = 0.01 \text{ mol}$$

ومنه :

$$x_{1/2} = \frac{0.01}{2} = 5 \cdot 10^{-3}$$

نحسب $[\text{MnO}_4^-]$

- اعتماداً على جدول تقدم التفاعل المدروس يمكن كتابة :

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{0.03 - 2x_{1/2}}{V} = \frac{0.03 - (2 \cdot 5 \cdot 10^{-3})}{1} = 0.02 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

بالإسقاط في البيان نجد :

$$t_{1/2} \approx 50 \text{ s}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 024

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

المالغ خير متوفرا

لإيا

في أقرب وقت إن شاء الله

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 025

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

المالغ خير متوفرا

لإيا

في أقرب وقت إن شاء الله

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 026

المحتوى المعرفي : المتابعة الك

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

المالغ خير متوفرا

لإيا

في أقرب وقت إن شاء الله

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

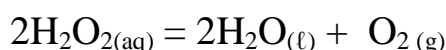
3AS U01 - Exercice 027

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

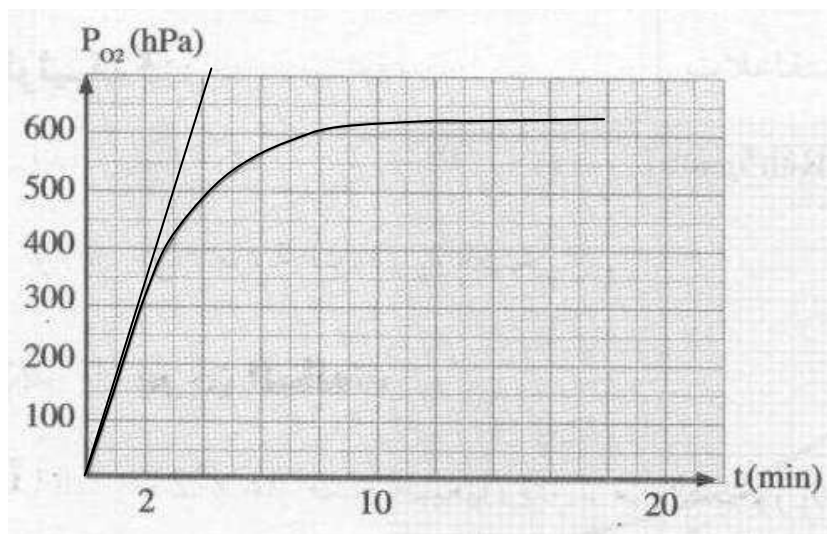
نص التمرين : (***)

إن التفكك الذاتي للماء الأكسجيني هو تحول كيميائي تام و بطيء ، يمكن تسريعه باستعمال وسيط مثل شوارد الحديد الثلاثي ، معادلة التفكك الذاتي هي :



نتابع هذا التحول بواسطة قياس ضغط الأكسجين الناتج . نضع في دورق حجما $V_0 = 20 \text{ mL}$ من الماء الأكسجيني تركيزه المولي $C_0 = 1.5 \text{ mol/L}$ ثم نصل الدورق بجهاز قياس الضغط .

نجري التجربة في درجة حرارة ثابتة $\theta = 20^\circ\text{C}$ ، و ذلك بوضع الدورق في حمام مائي درجة حرارته ثابتة θ . الضغط الابتدائي في الدورق هو $P_{\text{atm}} = 1005 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ و الحجم الذي يشغله (الهواء) هو $V = 575 \text{ mL}$. في اللحظة $t = 0$ نغمر الوسيط داخل الماء الأكسجيني ، فنلاحظ صعود كثيف لغاز الأكسجين ، نسجل في كل لحظة الضغط P_t لـ (الهواء + الأكسجين الناتج) و بعد مدة نلاحظ أن مقياس الضغط يبقى يشير دائما إلى نفس القيمة $P_f = 1640 \cdot 10^2 \text{ Pa}$. الدراسة التجريبية لتطور ضغط غاز الأكسجين (O_2) الناتج أعطت المنحنى التالي ، علما أن : $1 \text{ hPa} = 10^2 \text{ Pa}$ (يعني هيكتوباسكال)



1- أكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع ، و من خلالهما استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية المعطاة سابقا .
علما أن للثنائيتين (مر/مؤ) الداخلتين في التفاعل هما :

($\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$) ، ($\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{l})}$) .
2- أحسب كمية المادة الابتدائية للماء الأكسجيني .

3- مثل جدول تقدم التفاعل ثم أوجد مقدار التقدم الأعظمي .

4- بتطبيق قانون الغاز المثالي ، أحسب كمية المادة لغاز الأكسجين في نهاية التفاعل علما أن

ضغط غاز الأكسجين $P(\text{O}_2)$ في لحظة t يعبر عنه بدلالة الضغط P_t المقاس في نفس اللحظة و الضغط الابتدائي P_{atm} كما يلي : $P_t(\text{O}_2) = P_t - P_{\text{atm}}$. يعطى : $R = 8.31 \text{ SI}$

5- بين أن تقدم التفاعل يعطى بالعلاقة : $x = \frac{X_{\text{max}}}{P_f(\text{O}_2)} P(\text{O}_2)$

6- بين أنه عند $t = t_{1/2}$ يكون $P_{1/2}(\text{O}_2) = P_f(\text{O}_2)/2$ أوجد بيانيا زمن نصف التفاعل .

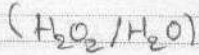
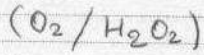
7- أحسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$.

8- لو أضفنا للماء الأكسجيني حجما من الماء المقطر هل ستتغير المقادير التالية : السرعة الحجمية ، زمن نصف التفاعل ، كمية الأكسجين النهائية ، الضغط النهائي في الدورق .

9- ارسم على نفس البيان السابق المنحنى $P(\text{O}_2) = f(t)$ في هذه الحالة ، أي لو أضفنا الماء المقطر .

حل التمرين

1- معادلة الأكسدة ومعادلة الأرجاع الصفيحتين:



2- كمية المادة الابتدائية للماء الأكسجيني:

$$n_0(H_2O_2) = CV = 1,5 \times 0,02 = 3 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

3- جدول التقدم:

| الحالة | التقدم | $2H_2O_2 = O_2 + 2H_2O$ |
|----------|--------|---------------------------|
| ابتدائية | $x=0$ | 3×10^{-2} |
| انتقالية | x | $3 \times 10^{-2} - 2x$ |
| نهائية | x_f | $3 \times 10^{-2} - 2x_f$ |

التفاعل تام و منه عند نهاية التفاعل يكون:

$$3 \times 10^{-2} - 2x_f = 0 \rightarrow x_f = x_{\max} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

4- كمية O_2 في نهاية التفاعل:

بتطبيق قانون الغاز المثالي:

$$P(O_2) \cdot V(O_2) = n(O_2) \cdot RT \Rightarrow n(O_2) = \frac{P(O_2) \cdot V(O_2)}{RT}$$

و في نهاية التفاعل يكون:

$$n_f(O_2) = \frac{P_f(O_2) \cdot V(O_2)}{R \cdot T}$$

$$P_f(O_2) = P_f - P_{\text{atm}}$$

$$P_f(O_2) = P_f - P_{\text{atm}}$$

لدينا:

وعند نهاية التفاعل يكون:

ومنه يصبح:

$$n_f(O_2) = \frac{(P_f - P_{\text{atm}}) \cdot V(O_2)}{RT}$$

$$n_f(O_2) = \frac{(1640 \times 10^2 - 1005 \times 10^2) \times 575 \times 10^6}{8,31 (20 + 273)} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

5- إثباتات

حسب قانون الغاز المثالي :

$$P(O_2) \cdot V(O_2) = n(O_2) RT \rightarrow n(O_2) = \frac{P(O_2) \cdot V(O_2)}{RT}$$

ومن جدول التقيم :

$$n(O_2) = x$$

إذن :

$$x = \frac{P(O_2) \cdot V(O_2)}{RT} \quad (1)$$

وفي نهاية التفاعل نكتب :

$$x_{max} = \frac{P_f(O_2) \cdot V(O_2)}{RT} \quad (2)$$

بقسمة (1) على (2) :

$$\frac{x}{x_{max}} = \frac{\frac{P(O_2) \cdot V(O_2)}{RT}}{\frac{P_f(O_2) \cdot V(O_2)}{RT}} = \frac{P(O_2)}{P_f(O_2)} \rightarrow x = \frac{x_{max}}{P_f(O_2)} \cdot P(O_2)$$

6- اثبات أن عند $t = t_{1/2}$ يكون $P_{r_2} = \frac{P_f(O_2)}{2}$ لدينا سابقاً :

$$x = \frac{x_{max}}{P_f(O_2)} P_f(O_2)$$

وعند زمن نصف التفاعل يكون :

$$x_{1/2} = \frac{x_{max}}{P_f(O_2)} P_{r_2}(O_2)$$

وحسب تعريف $t_{1/2}$ (زمن نصف التفاعل)

$$t = t_{1/2} \rightarrow x = x_{1/2} = \frac{x}{2} = \frac{x_{max}}{2}$$

ومنه نكتب :

$$\frac{x_{max}}{2} = \frac{x_{max}}{P_f(O_2)} P_{r_2}(O_2) \rightarrow P_{r_2}(O_2) = \frac{P_f(O_2)}{2}$$

* قيمة $t_{1/2}$ لا يسقط $P_f(O_2)$ في البيان نجد :

$$t_{1/2} =$$

7- السرعة الحجمية للتفاعل :

نكتب عبارة السرعة الحجمية v بدلالة ميل المماس

لدينا حسب تعريف السرعة الحجمية :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

لدينا سابقاً :

$$x = \frac{x_{max}}{P_f(O_2)} P(O_2) \rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{x_{max}}{P_f(O_2)} \frac{dP(O_2)}{dt}$$

و منه يصبح :

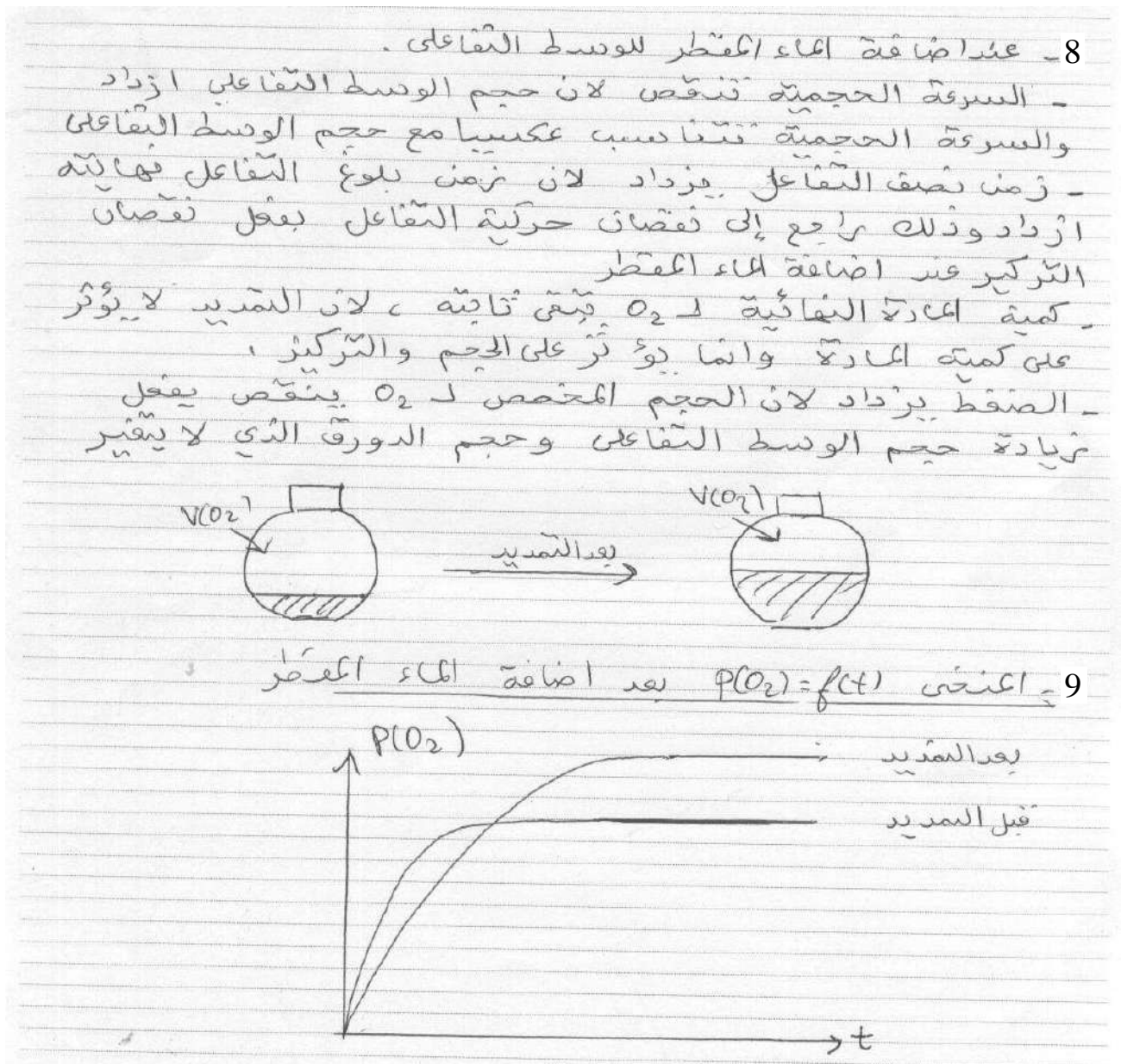
$$v = \frac{x_{\max}}{V \cdot P_f(O_2)} \frac{dP(O_2)}{dt}$$

عند حساب الميل نجد تقريبا :

$$\frac{dP(O_2)}{dt} = 1.67 \cdot 10^4$$

و منه :

$$v = \frac{1.5 \cdot 10^{-2}}{(0.02 \text{ L}) \cdot (1640 \cdot 10^2 - 1005 \cdot 10^2)} \cdot 1.67 \cdot 10^4 \approx 0.20 \text{ mol/L.min}$$



www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

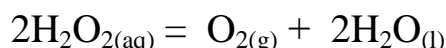
3AS U01 - Exercice 028

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

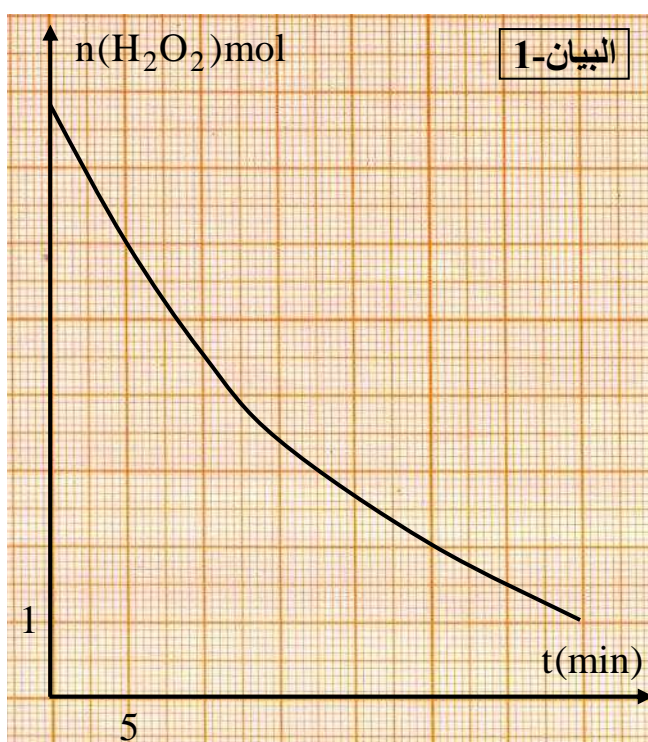
السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

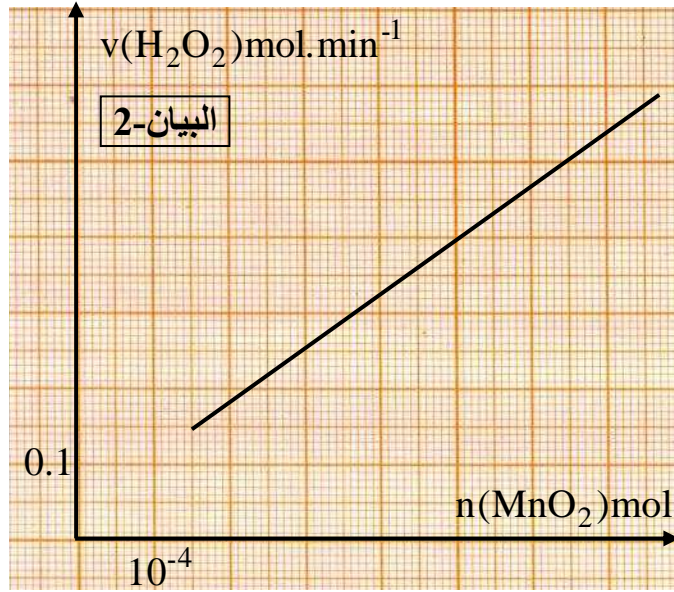
يتحلل بيروكسيد ثنائي الهيدروجين (الماء الأكسجيني) وفق التفاعل ذي المعادلة التالية :



1- لدراسة تطور هذا التفاعل عند درجة حرارة ثابتة نضيف للماء الأكسجيني عند اللحظة (t = 0) كمية قليلة من ثنائي أكسيد المنغنيز (MnO₂) ونتابع تغيرات كمية المادة للماء الأكسجيني المتبقي في المحلول عند عدة لحظات فنحصل على النتائج الممثلة في البيان التالي :



- أ- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل .
- ب- عند اللحظة t = 10 min أوجد :
 - كمية المادة لـ H₂O₂ المتبقية .
 - تقدم التفاعل .
 - سرعة اختفاء الماء الأكسجيني .
- 2- نغير كمية مادة الوسيط MnO₂ عدة مرات ونحدد في كل مرة سرعة اختفاء الماء الأكسجيني عند اللحظة t = 10 min ، فنحصل على البيان التالي :



- أ- أوجد سرعة اختفاء الماء الأكسجيني في غياب الوسيط .
 ب- ما هي كمية مادة الوسيط MnO_4 المستعملة في السؤال 1 ؟
 ج- ما هو تأثير كمية مادة الوسيط على سرعة التفاعل ؟

حل التمرين

1- أ- جدول التقدم :

| الحالة | التقدم | $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ | $= \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ |
|----------|---------|------------------------------------|---|
| ابتدائية | $x = 0$ | $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ | 0 |
| انتقالية | x | $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x$ | x |
| نهائية | x_f | $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x_f$ | x_f |

ب- • كمية H_2O_2 المتبقية عند اللحظة $t = 10 \text{ min}$:
بالإسقاط في البيان نجد :

$$t = 10 \text{ min} \rightarrow n(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.5 \text{ mol}$$

• تقدم التفاعل :

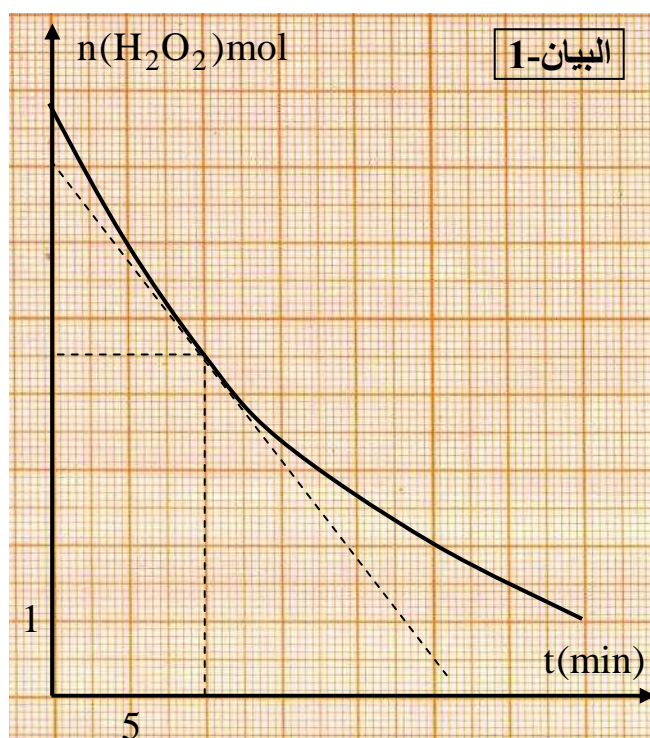
من جدول التقدم و عند اللحظة $t = 10 \text{ min}$ يكون :

$$n_{(10)}(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x_{(10)}$$

$$2x_{(10)} = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_{(10)}(\text{H}_2\text{O}_2) \rightarrow x_{(10)} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_{(10)}(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}$$

من البيان-1 : $n_{(0)} = 7.8 \text{ mol}$ ، و منه يكون :

$$x_{(10)} = \frac{7.8 - 4.5}{2} = 1.65 \text{ mol}$$



- سرعة اختفاء الماء الأكسجيني عند اللحظة $t = 10 \text{ min}$:
- من البيان و باعتبار $\tan \alpha$ ميل مماس المنحنى :

$$\tan \alpha = \frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

و حسب تعريف سرعة اختفاء H_2O_2 :

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

من (1) ، (2) يكون :

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = \tan \alpha$$

من البيان-1 :

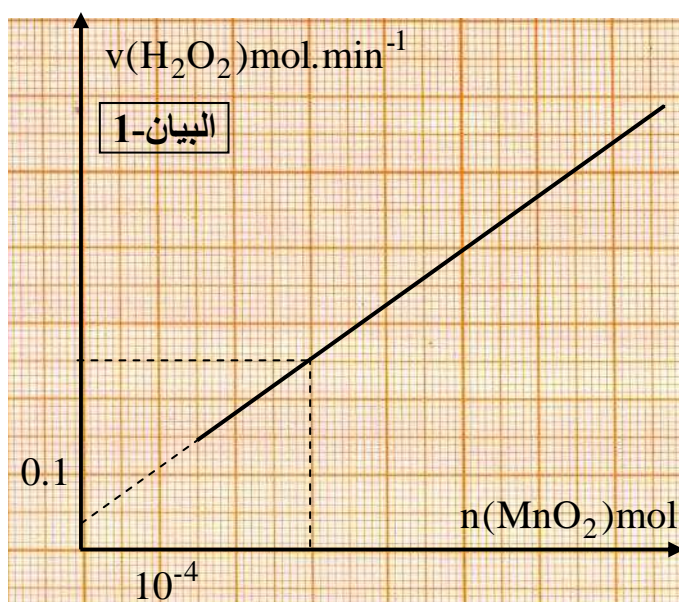
$$\tan \alpha = + \frac{2.5.1}{5.2} = 0.25$$

إذن :

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.25 \text{ mol/min}$$

2- أ- سرعة اختفاء H_2O_2 في غياب الوسيط :

سرعة اختفاء H_2O_2 في غياب الوسيط يعني : $n(\text{MnO}_4^-) = 0$ ، بتمديد المنحنى في البيان-2 و بالإسقاط نجد :
 $v(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.3 \cdot 0.1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/min}$



ب- كمية مادة الوسيط المستعملة في السؤال-1 :

في السابق وجدنا ، سرعة تشكل H_2O_2 عند اللحظة $t = 10 \text{ min}$ هي : $v(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.25 \text{ mol/min}$ ، بالإسقاط في البيان-2 نجد :

$$n(\text{MnO}_4^-) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

ج- تأثير مادة الوسيط على سرعة التفاعل :

من البيان-2 و بكل وضوح تكون سرعة التفاعل أكبر كلما كانت كمية الوسيط أكبر .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

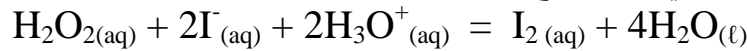
3AS U01 - Exercice 029

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2014 - علوم تجريبية) (**)

لدراسة حركية التفاعل الكيميائي البطيء و التام بين الماء الأكسجين $H_2O_{2(aq)}$ و محلول يود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ في وسط حمضي و النمذج بالمعادلة :



مزجنا في بيشر عند اللحظة $t = 0$ و درجة الحرارة $25^\circ C$ ، حمزا $V_1 = 100 \text{ mL}$ من محلول الماء الأكسجيني تركيزه المولي $C_1 = 4.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ مع حجم $V_2 = 100 \text{ mL}$ من محلول يود البوتاسيوم تركيزه المولي $C_2 = 6.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ و بضع قطرات من محلول حمض الكبريت المركز $(2H_3O^+_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)})$.

- (1-I) اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة و الإرجاع .
- (2) احسب كميتي المادة $n_0(H_2O_2)$ للماء الأكسجيني و $n_0(I^-)$ لشوارد اليود في المزيج الابتدائي .
- (3) أعد كتابة جدول التقدم للتفاعل و أكمله .

| معادلة التفاعل | | $H_2O_{2(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 4H_2O_{(l)}$ | | | | | |
|----------------|--------|---|--|--|--|-------------------|--|
| حالة الجملة | التقدم | كميات المادة بـ (mol) | | | | | |
| الابتدائية | 0 | | | | | | |
| الانتقالية | x | | | | | | |
| النهائية | X_f | | | | | $3 \cdot 10^{-3}$ | |

- استنتج المتفاعل المحد .

II- لتحديد كمية ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ المتشكلة في لحظات زمنية t ، نأخذ في كل مرة نفس الحجم من المزيج التفاعلي و نضع قطرات من صمغ النشاء و نعايره بمحلول لثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)})$ معلوم التركيز .

معالجة النتائج المتحصل عليها مكننتنا من رسم المنحنى $x = f(t)$ الممثل لتطور تقدم التفاعل الكيميائي المدروس في المزيج الأصلي بدلالة الزمن (الشكل-1) .

(1) أ- ما الهدف من إضافة الماء و الجليد .

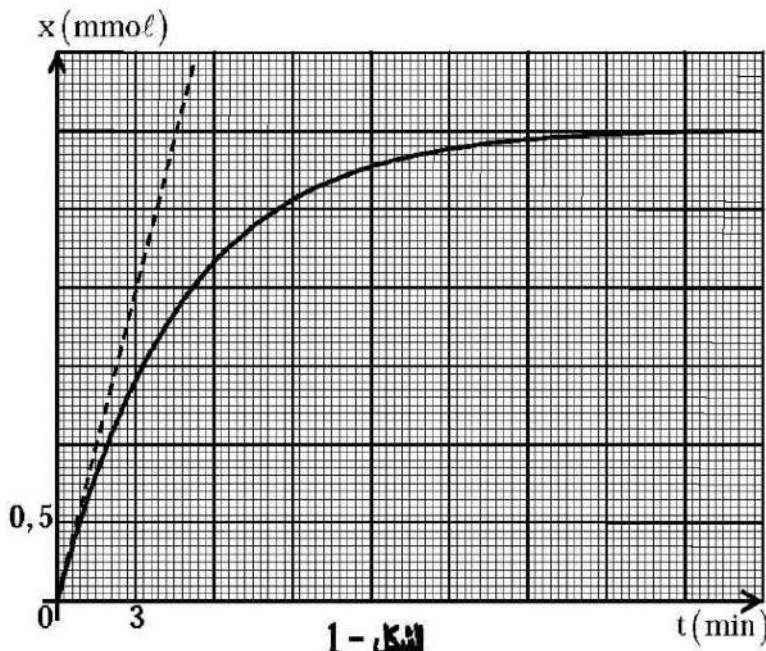
ب- ضع رسما تخطيطيا للتجهيز التجريبي المستخدم في عملية المعايرة .

(2) أ- عرف و اكتب عبارة السرعة الحجمية للتفاعل

ب- احسب السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظتين

$t_0 = 0$ و $t_1 = 9 \text{ min}$.

ج- عبر عن سرعة اختفاء شوارد $I^-_{(aq)}$ بدلالة السرعة الحجمية للتفاعل و احسب قيمتها في اللحظة t_1 .



شكل - 1

حل التمرين

I - P. المعادلتين نصفيتان :



2. كميات المادة المتبادلة :

$$n_0(H_2O_2) = C_2V_2 = 4,5 \times 10^{-2} \times 0,1 = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_0(I^-) = C_2V_2 = 6 \times 10^{-2} \times 0,1 = 6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

3. جدول التقدم :

| الحالة | التقدم | $H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ = I_2 + 4H_2O$ | | | |
|----------|--------|---|--------------------------|--------------------|------|
| ابتدائية | $x=0$ | $4,5 \times 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ | 0 | 0 |
| التالية | x | $4,5 \cdot 10^{-3} - x$ | $6 \cdot 10^{-3} - 2x$ | لوفر | لوفر |
| نهائية | x_f | $4,5 \cdot 10^{-3} - x_f$ | $6 \cdot 10^{-3} - 2x_f$ | 3.10 ⁻³ | |

اعتمادًا على جدول التقدم :

$$n_f(I_2) = x_f = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_f(H_2O_2) = 4,5 \times 10^{-3} - x_f = 4,5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

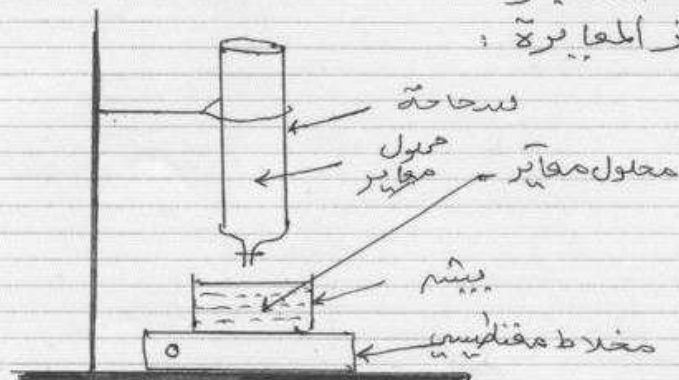
$$n_f(I^-) = 6 \cdot 10^{-3} - (2 \cdot 3 \cdot 10^{-3}) = 0$$

اذن المتفاعل المحد هو I^- .

II - 1. P. المحف من إضافة حمض الكبريت هو توقيف التفاعل

في اللحظة المعينة .

2. تجهيز المعايرة :



٢-٩- السرعة الحجمية هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم عيارتها

$$v_{\text{vol}} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

ب- السرعة الحجمية عند $t=0$ ، $t=9 \text{ min}$:

$$v_{\text{vol}} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

من البيان :

$$\bullet t=0 \rightarrow \frac{dx}{dt} = 6,66 \times 10^{-4} \rightarrow$$

$$\rightarrow v_{\text{vol}} = \frac{1}{0,1+0,1} \times 6,66 \times 10^{-4} = 3,33 \times 10^{-3} \text{ mol/L.min}$$

$$\bullet t=9 \text{ min} \rightarrow \frac{dx}{dt} = 1,10 \times 10^{-4}$$

$$\rightarrow v_{\text{vol}} = \frac{1}{0,1+0,1} \times 1,10 \times 10^{-4} = 5,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L.min}$$

ج- عبارة سرعة اختفاء I^- بدلالة v_{vol}

$$\bullet v(I^-) = - \frac{d n(I^-)}{dt} = - \frac{d(6 \times 10^{-3} - 2x)}{dt} = 2 \cdot \frac{dx}{dt}$$

$$\bullet v_{\text{vol}} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = V \cdot v_{\text{vol}}$$

بالتعويض :

$$v(I^-) = 2V \cdot v_{\text{vol}}$$

فإنه $v(I^-)$:

$$v(I^-) = 2 \times 0,2 \times 5,5 \times 10^{-4} = 2,2 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

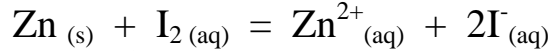
3AS U01 - Exercice 030

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2014 - علوم تجريبية) (**)

وضعنا في بيشر حجما $V_0 = 250 \text{ mL}$ من مادة مطهرة تحتوي على ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ بتركيز $C_0 = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ثم أضفنا له عند درجة حرارة ثابتة ، قطعة من معدن الزنك $Zn_{(s)}$ كتلتها $m = 0.5 \text{ g}$. التحول الكيميائي البطيء و التام الحادث بين ثنائي اليود و الزنك ينمذج بتفاعل كيميائي معادلته :



متابعة التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية σ للمزيج التفاعلي في لحظات زمنية مختلفة مكنتنا من الحصول على جدول القياسات التالي :

| | | | | | | | | | | |
|----------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\sigma (\text{S.m}^{-1})$ | 0 | 0.18 | 0.26 | 0.38 | 0.45 | 0.49 | 0.50 | 0.51 | 0.52 | 0.52 |
| $x (\text{mmol})$ | | | | | | | | | | |

1- اشرح لماذا يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية .

2- احسب كمية المادة الابتدائية للمتفاعلين .

3- أنجز جدولا لتقدم التفاعل الحادث .

4- أ- اكتب عبارة الناقلية النوعية σ للمزيج بدلالة التقدم x .

ب- أكمل الجدول السابق .

ج- ارسم المنحنى $x = f(t)$.

5 أ- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم عين قيمته .

ب- جد قيمة السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظتين $t_1 = 400 \text{ s}$ و $t_2 = 1000 \text{ s}$.

ج- فسر مجهريا تطور السرعة الحجمية للتفاعل .

يعطى : $\lambda(I^-) = 7.70 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ، $\lambda(Zn^{2+}) = 10.56 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ، $M(Zn) = 65.4 \text{ g.mol}^{-1}$

حل التمرين

1- يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية لأن الوسط التفاعلي فائق للتيار الكهربائي كون أنه يحتوي على شوارد موجبة وسالبة والتي تتمثل في I^- و Zn^{2+} الناتجة عن التفاعل .
 2- كمية المادة الابتدائية للمتفاعلين :

$$n_0(Zn) = \frac{m}{M} = \frac{0,1}{65,4} = 1,53 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_0(I_2) = C_0 V_0 = 2 \times 10^{-2} \times 0,25 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

3- جدول التقدم 2

| الحالة | | $I_2 + Zn = 2I^- + Zn^{2+}$ | | | |
|------------|-------|-----------------------------|-----------------|--------|-------|
| الابتدائية | $x=0$ | $n_0(I_2)$ | $n_0(Zn)$ | 0 | 0 |
| التفاعلية | x | $n_0(I_2) - x$ | $n_0(Zn) - x$ | $2x$ | x |
| نهائية | x_f | $n_0(I_2) - x_f$ | $n_0(Zn) - x_f$ | $2x_f$ | x_f |

4- حساب δ بدلالة x :

$$\delta = 2\lambda(I^-)[I^-] + \lambda(Zn^{2+})[Zn^{2+}]$$

اعتمادًا على جدول التقدم :

$$\delta = 2\lambda(I^-) \frac{2x}{V_0} + \lambda(Zn^{2+}) \frac{x}{V_0}$$

$$\delta = \left(\frac{2\lambda(I^-) + \lambda(Zn^{2+})}{V_0} \right) x$$

ب- إكمال الجدول :

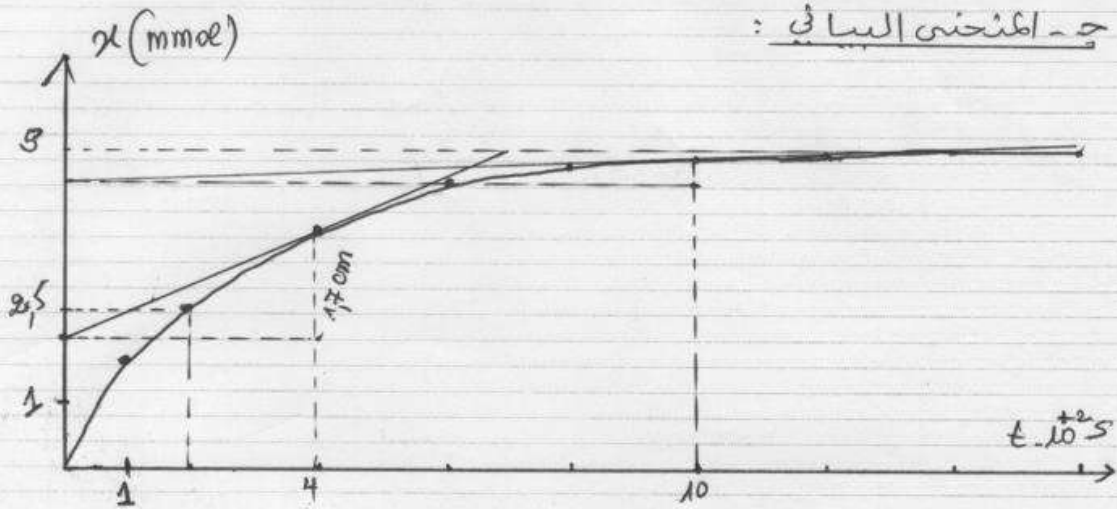
من العلاقة السابقة :

$$x = \frac{V_0 \delta}{2\lambda(I^-) + \lambda(Zn^{2+})}$$

$$x = \frac{0,25 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{(2 \times 7,70 \times 10^3 + 10,56 \cdot 10^3)} \rightarrow x = 9,63 \times 10^{-3} \text{ م}$$

اعتمادًا على هذه العلاقة نبدأ الجدول .

| | | | | | | | | | | |
|------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $t \cdot 10^2 s$ | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 |
| $x (mmol)$ | 0 | 1,7 | 2,5 | 3,7 | 4,5 | 4,7 | 4,8 | 4,9 | 5,0 | 5,0 |



5- P- تعريف $t_{1/2}$ نصف التفاعل :
هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي .
* قيمته :
من تعريف $t_{1/2}$:

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x_{\infty}}{2}$$

$$t_{1/2} = 20 \times 10^2 s = 2000 s \quad \text{بالاستقار نجد :}$$

ب- السرعة الحجمية عند $t = 400 s$ ، $t = 1000 s$:
لدينا :

$$v = \frac{1}{V_0} \frac{dx}{dt}$$

من البيان :

$$t = 400 s = 4 \times 10^2 s \rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{1,7 \times 10^3}{400} = 4,25 \times 10^{-6}$$

$$\rightarrow v = \frac{1}{0,25} \times 4,25 \times 10^{-6} = 1,70 \times 10^{-5} \text{ mol/l.s}$$

$$t = 1000 s \Rightarrow 10 \times 10^2 s \rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{0,6 \times 10^3}{1000} = 6 \times 10^{-7}$$

$$\rightarrow v = \frac{1}{0,25} \times 6 \times 10^{-7} = 2,4 \times 10^{-6} \text{ mol/l.s}$$

ج- التفسير الجزيئي :

نلاحظ أن السرعة الحجمية تتناقص بمرور الزمن $(v_{(400)} < v_{(1000)})$
وهذا يفسر بنقصان التصادمات الفعالة نتيجة نقصان التراكيز الابتدائية للمتفاعلات .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 031

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

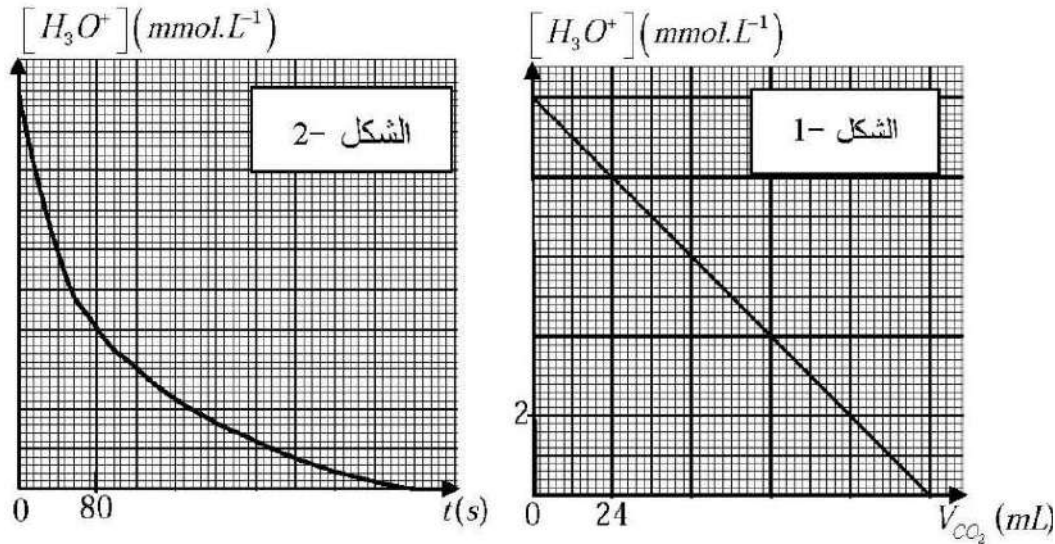
تاريخ آخر تحديث : 2014/09/01

نص التمرين : (بكالوريا 2014 - رياضيات) (**)

من أجل المتابعة الزمنية لتحويلات كربونات الكالسيوم $\text{CaCO}_3(s)$ الصلبة مع حمض كلور الماء $(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-)$ ، الذي يتم نمذجه بمعادلة التفاعل التالية :



نضع في دورق حجما V من حمض كلور الماء تركيزه المولي C ونضيف إليه 2 g من كربونات الكالسيوم . يسمح تجهيز مناسب بقياس حجم غاز ثنائي أكسيد الكربون $V(\text{CO}_2)$ المنطلق عند لحظات مختلفة ، تمت معالجة النتائج المحصل عليها بواسطة برمجية خاصة ، فأعطت المنحنيين للموافقين للشكل-1 و -2 .



2- أثبت أن التركيز المولي لشوارد $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$ في أية لحظة يعطى بالعلاقة :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C - \frac{2 V(\text{CO}_2)}{V \cdot V_M}$$

حيث V_M الحجم المولي للغازات (نعتبر $V_M = 24 \text{ L.mol}^{-1}$) .

3- بالاعتماد على المنحنى الموافق للشكل-1 جد :

- كلا من التركيز المولي الابتدائي C للمحلول الحمضي و حجم الوسط التفاعلي V .
- القيمة النهائية لتقدم التفاعل و استنتاج المتفاعل المحد .

4- المنحنى $[\text{H}_3\text{O}^+] = f(t)$ الموضح في (الشكل-2) ينقصه سلم الرسم الخاص بالتركيز $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

أ- حدد السلم الناقص في الرسم .

ب- احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 80 \text{ s}$.

ج- جد من المنحنى زمن نصف التفاعل و حدد أهميته .

يعطى : $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M(\text{Ca}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$.

حل التمرين

1- جدول التقدم

| الحالة | التقدم | $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_3\text{O}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ | | | | | |
|----------|--------|--|----------------------------------|-------|-------|--------|--|
| ابتدائية | $x=0$ | $n_0(\text{CaCO}_3)$ | $n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = CV$ | 0 | 0 | 0 | |
| انتقالية | x | $n_0(\text{CaCO}_3) - x$ | $CV - 2x$ | x | x | $3x$ | |
| نهائية | x_f | $n_0(\text{CaCO}_3) - x_f$ | $CV - 2x_f$ | x_f | x_f | $3x_f$ | |

$$n_0(\text{CaCO}_3) = \frac{m_0}{M} = \frac{2}{40 + 12 + (3 \times 16)} = 0,02 \text{ mol}$$

2- اثبات العلاقة من جدول التقدم

$$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = CV - 2x \quad \text{--- (1)}$$

$$n(\text{CO}_2) = x \quad \text{--- (2)}$$

من (1) و (2)

$$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = CV - 2n(\text{CO}_2)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]V = CV - 2 \frac{V(\text{CO}_2)}{V_M}$$

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = C - \frac{2V(\text{CO}_2)}{V \cdot V_M}}$$

3- P - قيمتي C ، V رياضياً

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = aV(\text{CO}_2) + b$$

تقريباً ومماسية

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{2}{V \cdot V_M} V(\text{CO}_2) + C$$

العلاقة

$$-\frac{2}{V \cdot V_M} = a \rightarrow V = \frac{-2}{a \cdot V_M}$$

$$C = b$$

من البيان 2

$$a = \frac{\Delta [H_3O^+]}{\Delta t} = - \frac{5 \times 2 \cdot 10^{-3}}{5 \times 24 \cdot 10^3} = -0,0833$$

$$b = 5 \times 2 \cdot 10^{-3} = 10^{-2}$$

ومنه 2

$$V = \frac{-2}{-0,0833 \times 22,4} \approx 1L$$

ب- قيمة α والمفاعل المزدحم :
 اعتمادًا على جدول التقدم ،
 إذا اختفى $CaCO_3$ كليًا 2

$$n(CaCO_3) - x_{mix} = 0 \rightarrow x_{mix} = n(CaCO_3) = 0,02 \text{ mol}$$

إذا اختفى H_2O^+ كليًا 2

$$CN - x_{mix} = 0 \rightarrow x_{mix} = CN = 10^{-2} \times 1 = 10^{-2} \text{ mol}$$

اذن 2

$$x_f = x_{mix} = 10^{-2} \text{ mol}$$

والمفاعل المزدحم هو H_2O^+ .
 (يمكن استنتاج المفاعل المزدحم مباشرة من البيان ، أين
 اختفى H_2O^+ كليًا في نهاية التفاعل)

4-4- السلم الناقص 2

يكون $v(CO_2) = 0$ عند بداية التفاعل أي $t=0$ ، وعنده
 اعتمادًا على منحنى الشكل-1 يكون 1

$[H_3O^+] = 5 \times 2 \cdot 10^{-3} = 10^{-2} \text{ mol}$
 هذه القيمة تقابل في منحنى الشكل-2 (5cm) وعنده
 يكون باستعمال القاعدة الثلاثية :

$$\begin{cases} [H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol} \rightarrow 5 \text{ cm} \\ x \rightarrow 1 \text{ cm} \end{cases}$$

$$x = \frac{10^{-2} \times 1}{5} = 2 \cdot 10^{-3}$$

اذن سلم الرسم هو 2 mmol/L \rightarrow 1cm

ب- السرعة الحجمية عند $t=80s$ 2

تكتب عبارة السرعة الحجمية v بـ $\frac{dx}{dt}$ ميل المنحنى

وسب تعريف السرعة الحجمية ؟
 $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$

من جدول التقيم 2

$$[H_3O^+] = \frac{CV - 2x}{V}$$

$$\frac{d[H_3O^+]}{dt} = -\frac{2}{V} \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = -\frac{V}{2} \frac{d[H_3O^+]}{dt}$$

$$v = \frac{1}{V} \left(-\frac{V}{2} \frac{d[H_3O^+]}{dt} \right)$$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[H_3O^+]}{dt}$$

$$\frac{d[H_3O^+]}{dt} = -\frac{1,2 \times 2 \times 10^{-3}}{80} = -3 \cdot 10^{-5} \quad \text{من البيان 2}$$

$$v = -\frac{1}{2} (-3 \times 10^{-5}) = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{ومنه 2}$$

ج- زمن نصف التفاعل 2

زمن نصف التفاعل هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي وعليه 2

$$t = t_{x_2} \rightarrow x_{x_2} = \frac{x_0}{2} \rightarrow [H_3O^+]_{x_2} = \frac{[H_3O^+]_0}{2}$$

(لأن H_3O^+ متفاعل محدد)

بلاسياط في بيان الشكل 2- :

$$t_{x_2} = 0,7 \times 80 \rightarrow t_{x_2} = 56 \text{ s}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 032

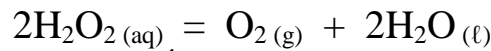
المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

تاريخ آخر تحديث : 2014/09/01

نص التمرين : (بكالوريا 2014 - رياضيات) (**)

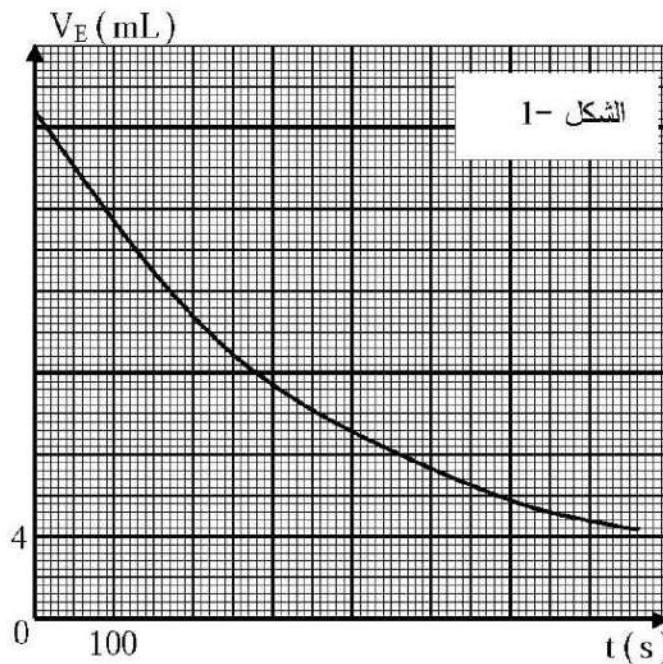
للماء الأكسجيني $H_2O_2 (l)$ أهمية بالغة ، فهو معالج للمياه المستعملة و مطهر للجروح و معقم في الصناعات الغذائية .

الماء الأكسجيني يتفكك بتحول بطيء جدا في الشروط العادية معطيا غاز ثنائي الأكسجين و الماء وفقا للمعادلة المنمذجة للتحويل الكيميائي :

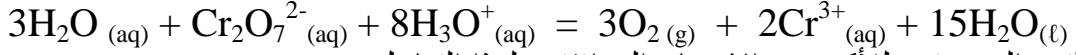


لدراسة تطور التفكك الذاتي للماء الأكسجيني بدلالة الزمن ، نأخذ مجموعة أنابيب اختبار يحتوي كل منها حجم $V_0 = 10 \text{ mL}$ من هذا المحلول و نضعها عند اللحظة $t = 0$ في حمام مائي درجة حرارته ثابتة .

عند كل لحظة t ، نفرغ أنبوبة اختبار في بيشر و نضيف إليه ماء و قطع جليد و قطرات من حمض الكبريت المركز $(2H_3O^+ + SO_4^{2-})$ ثم نعاير المزيج بمحلول مائي لثنائي كرومات البوتاسيوم $(2K^+ + Cr_2O_7^{2-} (aq))$ تركيزه المولي $C = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ فنحصل في كل مرة على الحجم V_E اللازم لبلوغ التكافؤ .
سمحت النتائج المحصل عليها برسم المنحنى الممثل في الشكل-1 .



1- معادلة تفاعل المعايرة هي :



أ- اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة و الإرجاع الموافقتين لهذا التفاعل .

ب- هل يمكن اعتبار حمض الكبريت كوسيط في هذا التفاعل ؟ علل .

ج- هل يؤثر إضافة الماء وقطع الجليد على قيمة حجم التكافؤ V_E ؟ لماذا ؟

2- عبّر عن التركيز المولي $[\text{H}_2\text{O}_2]$ لمحلول الماء الأكسجيني بدلالة c و V_E و V_0 .

3- القارورة التي أخذ منها الماء الأكسجيني المُستخدم في هذه التجربة كُتب عليها الدلالة (10 V) أي:

(كل 1L من محلول الماء الأكسجيني يحرر 10L من غاز ثنائي الأكسجين O_2 في الشرطين النظاميين)

- هل هذا المحلول مُحضّر حديثاً ؟ علّل .

4- بالاعتماد على المنحنى والعبارة المتوصل إليها في السؤال 2- جـ:

أ- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

ب- عبارة السرعة الحجمية لاختفاء $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ بدلالة V_E .

ج- قيمة السرعة الحجمية لاختفاء الماء الأكسجيني عند اللحظتين $t_1 = 200\text{ s}$; $t_2 = 600\text{ s}$. ماذا تلاحظ ؟ علّل .

$$V_m = 22,4\text{ L.mol}^{-1} \quad \text{يعطى:}$$

حل التمرين

1_P - المعادلتين النصفيتين



ب- لا يمكن اختيار حمض الكبريت كوسيط لأنه مشارك في التفاعل بالشاردة H_3O^+ .

ج- إضافة الماء والجليد لا تؤثر في قيمة V_E لأن الحجم المولاري للتكافؤ يتغير بكمية المادة ($n = CV$) وليس التركيز.

د- عبارة $[H_2O_2]$ بدلالة C و V_E و V_0 :

| المادة | النظم | $3H_2O_2 + Cr_2O_7^{2-} + 8H_3O^+ = 3O_2 + 2Cr^{3+} + 21H_2O$ | | | | | |
|----------|-------|---|-------------------------|-----|--------|--------|-------|
| ابتدائية | $x=0$ | $n_0(H_2O_2)$ | $n_0(Cr_2O_7^{2-})$ | | 0 | 0 | |
| النهائية | x | $n(H_2O_2) - 3x$ | $n(Cr_2O_7^{2-}) - x$ | نقص | $3x$ | $2x$ | زيادة |
| معاينة | x_E | $n(H_2O_2) - 3x_E$ | $n(Cr_2O_7^{2-}) - x_E$ | | $3x_E$ | $2x_E$ | |

- عند التكافؤ :

$$\frac{n_0(H_2O_2)}{3} = \frac{n_0(Cr_2O_7^{2-})}{1}$$

$$\frac{[H_2O_2]V_0}{3} = CV_E \rightarrow [H_2O_2] = \frac{3CV_E}{V_0}$$

3- صحة المعلومات المكتوبة على القارورة ؟

- حسب التركيز المولي $[H_2O_2]$ بناءً على الدراسة التجريبية - من البيان :

$$V_{E0} = 6,2 \times 4 = 2,48 \times 10^3 L$$

$$[H_2O_2]_0 = \frac{3CV_{E0}}{V_0} = \frac{3 \times 0,1 \times 2,48 \cdot 10^3}{10 \times 10^3} = 7,44 \times 10^{-4} mol/L$$

- حسب الالة التركيز المولي $[H_2O_2]$ بناءً على الكتابة 10^4

- نمثل جدول تقدم التفاعل المتنتج لتفكك الماء الأكسجيني

| الحالة | المركب | $2H_2O_2 = O_2 + 2H_2O$ | | |
|----------|--------|-------------------------|-------|-------|
| البدائية | $x=0$ | $n_0(H_2O_2)$ | 0 | نوفرة |
| المتوسطة | x | $n_0(H_2O_2) - 2x$ | x | |
| النهائية | x_f | $n_0(H_2O_2) - 2x_f$ | x_f | |

حسب تعريف 10V ، فإن تفكك 1L من H_2O_2 يعطي 10L من O_2 في التشرطين النظاميين وفي الحالة القامة يكون حسب القاعدة اللاتينية

$$\begin{cases} 1L (H_2O) \rightarrow 10L (O_2) \\ V(H_2O_2) \rightarrow V(O_2) \end{cases}$$

$$10 V(H_2O) = V(O_2) \rightarrow \frac{V(O_2)}{V(H_2O)} = 10$$

وهذه النسبة ثابتة في المحلول مهما كان حجم H_2O_2 المتفكك

- تكون عبارة $[H_2O_2]$ بدلالة $V(O_2)$
- اعتماداً على جدول التقدم كمية H_2O_2 المتفككة (المتفاعلة) هي:

$$n(H_2O_2) = 2 n(O_2)$$

$$[H_2O_2] V(H_2O_2) = 2 \frac{V(O_2)}{V_M}$$

$$[H_2O_2] = \frac{2}{V_M} \cdot \frac{V(O_2)}{V(H_2O_2)}$$

$$\frac{V(O_2)}{V(H_2O)} = 10$$

وجداً سابقاً؟

مهما كان حجم H_2O_2 المتفكك ، وعندها

$$[H_2O_2] = \frac{2}{24,4} \times 10 = 0,893$$

نلاحظ أن تركيز H_2O_2 الذي تحصلنا عليه من خلال الكتابة (10V) توافقاً التركيز $[H_2O_2]$ عند تحضير المحلول ، نستنتج أن وصول H_2O_2 المذروس وديت

4- زمن نصف التفاعل

زمن نصف التفاعل هو الزمن اللازم ليدور التفاعل نصف تقدمه النهائي أي:

$$t = t_{r_2} \rightarrow n_{1/2} = \frac{n_0}{2} = \frac{[H_2O_2]_0}{2}$$

(لأن H_2O_2 تختفي كلها في نهاية التفاعل ، كون أن H_2O_2 متفاعل وريد وأن التفاعل تام).

$$t_{r_2} = 2,6 \times 100 \rightarrow t_{r_2} = 260s$$

ب- عبارة السرعة الحجمية لاختفاء H_2O_2 بدلالة V_E :

- نكتب عبارة السرعة الحجمية لاختفاء H_2O_2 بدلالة ميل المماس $\frac{dV_E}{dt}$

- وسبب تعريف السرعة الحجمية لاختفاء H_2O_2 :

$$v(H_2O_2) = \frac{1}{V} \frac{dn(H_2O_2)}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

لدينا سابقا :

$$[H_2O_2] = \frac{3C \cdot V_E}{V_0}$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{3C}{V_0} \frac{dV_E}{dt}$$

بالتحويل في عبارة السرعة الحجمية لاختفاء H_2O_2 :

$$v(H_2O_2) = \frac{3C}{V_0} \frac{dV_E}{dt}$$

ج- قيمة السرعة الحجمية لاختفاء H_2O_2 عند $t_1 = 20s$ ، $t_2 = 600s$ من خلال العلاقة السابقة :

$$v(H_2O_2) = \frac{3 \times 0,1}{10 \times 10^3} \cdot \frac{dV_E}{dt} \rightarrow v(H_2O_2) = 30 \frac{dV_E}{dt}$$

من البياني :

$$t = 200s \rightarrow \frac{dV}{dt} = 4 \times 10^3 \rightarrow v(H_2O_2) = 1,2 \times 10^3 \text{ mol/l}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

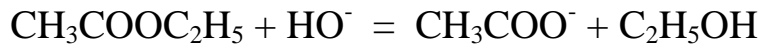
3AS U01 - Exercice 033

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (***)

إيثانوات الإيثيل $C_4H_8O_2$ سائل شفاف صيغته نصف المفصلة هي : $CH_3COOC_2H_5$. إن التفاعل بين إيثانوات الإيثيل و محلول الصود ($Na^+ + HO^-$) يسمى تفاعل التصبن و ينمذج بالمعادلة :



في لحظة $t = 0$ ، نضيف إيثانوات الإيثيل إلى محلول موجود في بيشر هو محلول الصود ، نحصل على مزيج حجمه $V_0 = 1L$ و يكون التركيز المولي لكل الأنواع الكيميائية متساوية و يساوي $C_0 = 10 \text{ mmol/L}$.

1- مثل جدول التقدم .

2- نتابع تطور التفاعل عن طريق قياس الناقلية G بواسطة جهاز قياس الناقلية .

أ- برأيك لماذا ندرس تطور هذا التفاعل عن طريق قياس الناقلية ، و لا ندرسه عن طريق تغير الضغط ؟ .

ب- عبر عن G للمحلول بدلالة ثابت الخلية K لجهاز الناقلية ، التركيز الابتدائي C_0 ، حجم الوسط التفاعلي C_0 ،

الناقلية المولية الشاردية لمختلف شوارد الوسط التفاعلي و بين أنها من الشكل : $G = \frac{K}{V_0}(\alpha.x + \beta)$ مع تحديد

عبارتي الثابتين α ، β .

ج- عبر عن التقدم النهائي $x_f = x_{\max}$ بدلالة V_0 ، C_0 علما أن التفاعل الحادث تام .

د- عبر بدلالة α ، β ، K ، V_0 عن الناقلية G_0 في اللحظة $t = 0$ ، و الناقلية G_f عند انتهاء التفاعل أي في اللحظة $t = t_f = \infty$.

4- أ- تعطى العبارة $y(t)$ بحيث : $y = \frac{G}{G_0 - G_f}$ ، أثبت أنه يمكن التعبير عن التقدم x بالعلاقة :

$$x = C_0 V_0 (y_0 - y)$$

حيث y_0 هي قيمة y عند اللحظة $t = 0$.

ب- بقياس قيمة y في لحظات مختلفة حصلنا على الجدول التالي :

| | | | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| t(min) | 0 | 5 | 9 | 13 | 20 | ∞ |
| y(t) | 1.560 | 1.315 | 1.193 | 1.107 | 0.923 | 0.560 |
| x(mmol) | | | | | | |

أكمل الجدول ، ثم أرسم المنحنى البياني $x(t)$ في المجال الزمني $[0, 20 \text{ s}]$.

ج- حدد من البيان المدة الزمنية Δt اللازمة لتصبن نصف كمية الأستر الابتدائية .

حل التمرين

أ- جدول التقدم :

| الحالة | القدم | $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | | | |
|----------|-------|--|----------------------|-------|-------|
| ابتدائية | $x=0$ | CoV_0 | CoV_0 | 0 | 0 |
| المتوسطة | x | $\text{CoV}_0 - x$ | $\text{CoV}_0 - x$ | x | x |
| نهائية | x_f | $\text{CoV}_0 - x_f$ | $\text{CoV}_0 - x_f$ | x_f | x_f |

د- ندرس تطور هذا التحول عن طريق قياس التفاعل لأن الوسط التفاعلي يحتوي على شوارد مختلفة السعة، ولا يمكن دراسة تطوره عن طريق تغير الضغط لأن الوسط التفاعلي لا يحتوي على غازات.

ب- صيغة Q :

$$Q = K \delta$$

$$Q = K \left(2(\text{CH}_3\text{COO})[\text{CH}_3\text{COO}] + 2(\text{CH}_3\text{OH})[\text{CH}_3\text{OH}] + 2(\text{Na}^+)[\text{Na}^+] \right)$$

أحيى كما على جدول التقدم :

$$= K \left(2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \frac{x}{V_0} + 2(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot \frac{\text{CoV}_0 - x}{V_0} + 2(\text{Na}^+) \cdot \frac{n(\text{Na}^+)}{V_0} \right)$$

Na^+ لم تدخل إلى التفاعل لذا يكون :

$$n(\text{Na}^+) = n_0(\text{Na}^+) = \text{CoV}_0$$

$$Q = K \left(2(\text{CH}_3\text{COO}) \frac{x}{V_0} + \frac{2(\text{CH}_3\text{OH}) \text{CoV}_0}{V_0} - \frac{2(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot x}{V_0} + 2(\text{Na}^+) \frac{\text{CoV}_0}{V_0} \right)$$

$$Q = \frac{K}{V_0} \left(2(\text{CH}_3\text{COO})x + 2(\text{CH}_3\text{OH}) \text{CoV}_0 - 2(\text{CH}_3\text{OH})x + 2(\text{Na}^+) \text{CoV}_0 \right)$$

$$Q = \frac{K}{V_0} \left((2(\text{CH}_3\text{COO}) - 2(\text{CH}_3\text{OH}))x + (2(\text{Na}^+) + 2(\text{CH}_3\text{OH})) \text{CoV}_0 \right)$$

هنا من الشكل : $Q = \frac{K}{V_0} (\alpha x + \beta)$ حيث :

$$\alpha = (2(\text{CH}_3\text{COO}) - 2(\text{CH}_3\text{OH}))$$

$$\beta = (2(\text{Na}^+) + 2(\text{CH}_3\text{OH})) \text{CoV}_0$$

ح- عياراً y بدلالة $V_0 < \infty$:
 اعتماداً على جدول التقدم ، وبما أن الأساس α يكون :
 $\alpha V_0 - y = 0 \rightarrow y = \alpha V_0$

د- عياراً G_0 ، G_f بدلالة α ، β ، K ، V_0 :
 لدينا سابقاً :

$$G = \frac{K}{V_0} (\alpha x + \beta)$$

$$t=0 \rightarrow x=0 \rightarrow G_0 = \frac{K\beta}{V_0}$$

$$t=t_f \rightarrow x=y=\alpha V_0 \rightarrow G = \frac{K}{V_0} (\alpha \alpha V_0 + \beta) \\ = K\alpha + \frac{K\beta}{V_0}$$

$$= \alpha = \alpha V_0 (y - y_0) \quad \text{4-2 اثبات}$$

$$y = \frac{G}{G_0 - G_f} = \frac{\frac{K}{V_0} (\alpha x + \beta)}{\frac{K\beta}{V_0} - (K\alpha + \frac{K\beta}{V_0})}$$

$$y = \frac{\frac{K}{V_0} (\alpha x + \beta)}{-K\alpha} \rightarrow y = -\frac{\alpha x + \beta}{\alpha V_0}$$

$$t=0 \rightarrow x=0 \rightarrow y=y_0 = -\frac{\beta}{\alpha V_0}$$

بسطح y من y نجد :

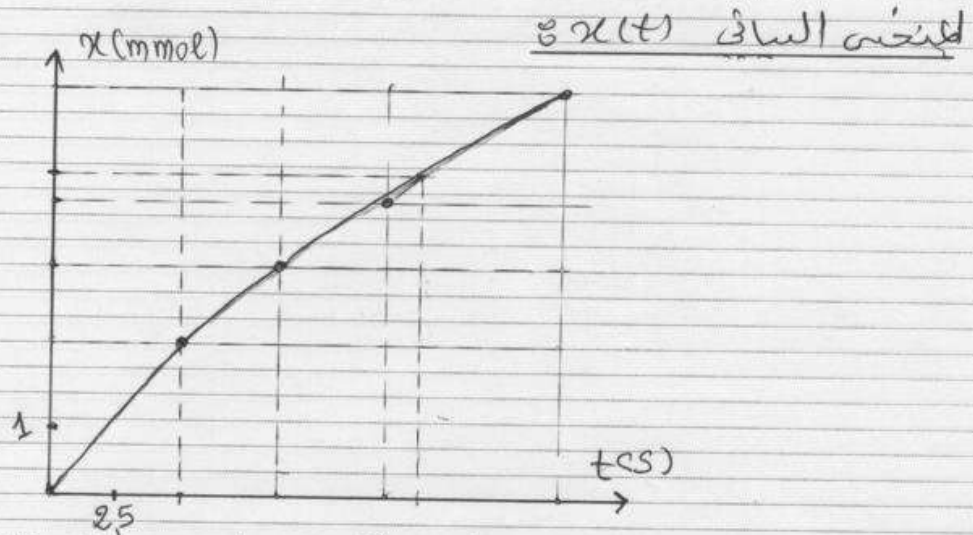
$$y - y_0 = -\frac{\alpha x + \beta}{\alpha V_0} - \left(-\frac{\beta}{\alpha V_0}\right)$$

$$y - y_0 = \frac{-\alpha x - \beta + \beta}{\alpha V_0} = -\frac{\alpha x}{\alpha V_0}$$

$$y_0 - y = \frac{x}{V_0} \rightarrow x = V_0 (y_0 - y)$$

ج- إكمال الجدول :
 بناءً على العلاقة الأخيرة يكون :

| | | | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| t(min) | 0 | 5 | 9 | 13 | 20 | ∞ |
| y(t) | 1,560 | 1,315 | 1,193 | 1,107 | 0,923 | 0,560 |
| x(mmol) | 0 | 2,45 | 3,67 | 4,53 | 6,34 | 10,00 |



ج- الزمن اللازم لتصبح نصف كمية الاستر الابتدائية.
 - نبحث قيمة x عندما تصبح نصف كمية الاستر الابتدائية
 - عند اللحظة Δt تصبح نصف كمية الاستر الابتدائية، أي أن
 كمية الاستر المتبقية (المتفاعلة) هي 2

$$n(E) = \frac{n_0(E)}{2} = \frac{c_0 V_0}{2}$$

- مودول التفرع، كمية الاستر المتفاعلة 2

$$n(E) = x$$

$$t = \Delta t \rightarrow n(E) = \frac{n_0(E)}{2} \rightarrow x = \frac{24}{2} = 12 \quad \text{أ.3}$$

$$x = \frac{0.01 \times 1}{2} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} = 5 \text{ mmol}$$

$\Delta t =$ الفاصل في البيان حدد

$$\Delta t = (3.8 \times 2.5) \rightarrow \Delta t = 9.5 \text{ s}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

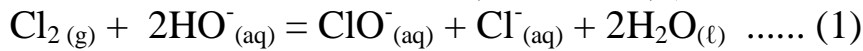
3AS U01 - Exercice 034

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

I- ماء جافيل منتج شائع يستعمل كثيرا لقدرته على التطهير . يمكن الحصول عليه بإذابة ثنائي الكلور الغازي Cl_2 في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم ($Na^+ + HO^-$) وفق المعادلة التالية :



أثناء تحضير ماء جافيل ، شوارد الهيدروكسيد $HO^-(aq)$ توجد بالزيادة ، و pH ماء جافيل يكون محصور بين 11 و 12 .

يعرف ماء جافيل غالبا بدرجة d الكلورومتريّة (Chl°) فهي توافق حجم غاز ثنائي الكلور Cl_2 المقدر باللتر و المقاس في الشرطين النظاميين المنحل في 1L من ماء جافيل .

1- بين أن كمية مادة غاز الكلور Cl_2 المنحلة في حجم V من ماء جافيل درجته الكلورومتريّة d يعبر عنها بالعلاقة :

$$n_0(Cl_2) = \frac{d.V}{V_M}$$

2- مثل جدول تقدم التفاعل (1) .

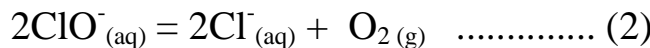
3- عبر عن $[ClO^-]$ في حجم V من ماء جافيل بدلالة درجته الكلورومتريّة d و الحجم المولي V_M ، ثم تأكد أن التركيز المولي لشوارد الهيوكلوريت ClO^- يتناسب طرديا مع الدرجة الكلورومتريّة d .

4- أحسب قيمته $[ClO^-]$ في قارورة تحتوي على ماء جافيل ذو درجة $48^\circ Chl$.

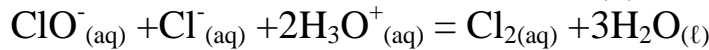
II- إن خصائص ماء جافيل تعود إلى الطبيعة المؤكسدة لشوارد الهيوكلوريت $ClO^-(aq)$ ، هذه الشوارد تؤدي إلى عدة تفاعلات تتدخل فيها عوامل مختلفة : pH ، التركيز المولي ، درجة الحرارة ، الإشعاع فوق البنفسجي (UV) ، الوسائط (شوارد معدنية) .

تتفاعل شوارد الهيوكلوريت خاصة بحضور الماء كما يلي :

- في الوسط الأساسي وفق المعادلة :



- في الوسط الحمضي وفق المعادلة (3) التالية :



تقرأ بعض التوصيات على غلاف التعبئة لماء جافيل و هي :

■ يحفظ في مكان بارد ، بعيدا عن الشمس و الضوء .

■ لا يستعمل مع منتجات أخرى ، فعندما يلامس حمضا ينطلق غاز سام .

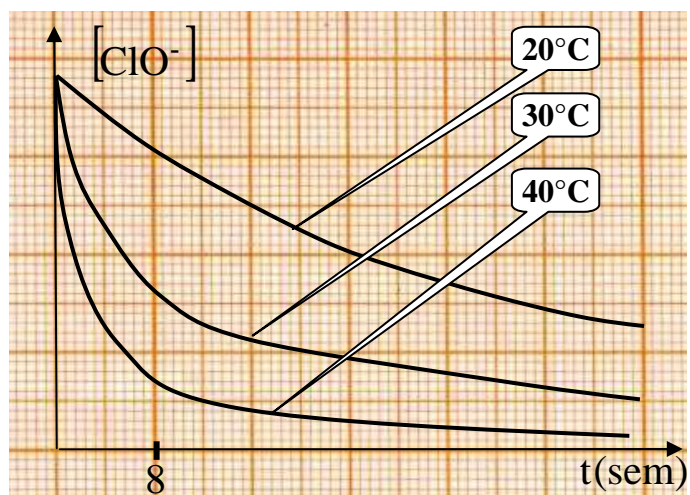
- الشكل المقابل يحدد تطور التفاعل (2) في درجات حرارة مختلفة .

1- إن تفحص الشكل يبين تأثير عاملين حركيين ، ما هما برر إجابتك .

2- هل التوصية يحفظ في مكان بارد محققة ؟

3- ما هو الغاز السام المقصود في التوصيات ؟

4- لا توجد مدة صلاحية الاستعمال على غلاف تعبئة قارورة ماء جافيل بخلاف الأكياس ، علل هذا الاختلاف .



يعطى :

| تجهيز | في قارورات (1 أو 2 لتر) | في أكياس (250 mL مركز) |
|-------|-------------------------|------------------------|
| Chl° | 12° | 48° |

حل التمرين

I - 1 - اثبات : $n_0(Cl_2) = \frac{dV}{V_M}$

$$n_0(Cl_2) = \frac{V(Cl_2)}{V_M}$$

حسب تعريف الدرجة الكلورومترية ..



$$V(Cl_2) = d.V \rightarrow n_0(Cl_2) = \frac{d.V}{V_M}$$

2 - جدول تقدم التفاعل (1) :

| الحالة | النظم | $Cl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons ClO^- + Cl^- + 2H_3O^+$ |
|----------|----------|--|
| التأني | x_{00} | $n_0(Cl_2)$ |
| الانتقال | x | $n_0(Cl_2) - x$ |
| نهاية | x_f | $n_0(Cl_2) - x_f$ |

3 - عبارة $[ClO^-]$ في ماء جافيل درجة d :

H_2O بزيادة وعيه في نهاية التفاعل يكون :

$$n_0(Cl_2) - x_f = 0 \rightarrow x_f = n_0(Cl_2) = \frac{dV}{V_M}$$

وفي نهاية التفاعل يكون ايضا :

$$[ClO^-] = \frac{x_f}{V} = \frac{\frac{dV}{V_M}}{V} \rightarrow [ClO^-] = \frac{d}{V_M}$$

نعم $[ClO^-]$ تتناسب عكسيا مع الدرجة الكلورومترية d .
* قيمة $[ClO^-]$:

$$d = 48^\circ Cl_2 \rightarrow [ClO^-] = \frac{48}{22,4} = 2,14 \text{ mol/L}$$

1- العاملان الحركيان :

1- درجة الحرارة : حيث نلاحظ أن ClO^- تتفكك بسرعة أكبر عند درجة حرارة أكبر .

* تناقص التراكيز المتفاعلات ، حيث أن دراسة أي من المنحنيات الثلاث توضح تناقص سرعة تفكك ClO^- (ميل إلى صفر) كلما نقص $[\text{ClO}^-]$ في ماء جافيل .

2- التوصية (يحفظ في مكان بارد) محففة لأن انخفاض درجة الحرارة تقلل من سرعة تفكك ClO^- وبالتالي مدة صلاحية ماء جافيل تكون أطول .

3- الغاز السام المقصود في التوصيات هو غاز الكلور Cl_2 المنطلق عند التماس الشوارد ClO^- مع شوارد H_3O^+ الآتية من الأحماض .

4- لقوارير ماء جافيل درجة كلورومترية ضعيفة من الدرجة الكلورومترية في الأكياس كما يبينه الجدول المعطى ، وعليه تركيز ClO^- فيها يكون أقل ، وبقلتها تقل سرعة تفكك ClO^- (لأنه كلما نقصت التراكيز الابتدائية للمتفاعلات تقل سرعة التفاعل) ، وبقلة سرعة التفاعل وتقلل ClO^- تكون مدة صلاحية ماء جافيل أكبر ، لذلك لا داعي لوضع مدة الصلاحية في قارورات ماء جافيل ذات درجة كلورومترية أقل ، كما هو الحال في القوارير AEEA .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

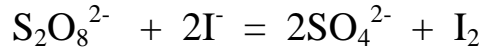
3AS U01 - Exercice 035

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (***)

نعتبر التفاعل الكيميائي بين شوارد البيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}$ مع شوارد اليود I^- تفاعل تام وفق المعادلة :



لدراسة حركية هذا التفاعل نمزج عند اللحظة $t = 0$ ، حتما $V_1 = 500 \text{ mL}$ من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم ($2K^+ + S_2O_8^{2-}$) تركيزه المولي $C_1 = 0.02 \text{ mol/L}$ مع حجم $V_2 = 500 \text{ mL}$ من محلول يود البوتاسيوم ($K^+ + I^-$) تركيزه المولي $C_2 = 0.03 \text{ mol/L}$ و نتابع تطور تشكل ثنائي اليود I_2 بمرور الزمن .

- 1- مثل جدول تقدم هذا التفاعل .
- 2- أحسب كميات المادة الابتدائية للمتفاعلات ثم عين قيمة x_{\max} و كذا المتفاعل المحد .
- 3- أحسب التركيز النهائي لثنائي اليود $[I_2]_f$ في الوسط التفاعلي .
- 4- يمكن نمذجة تغير التركيز المولي لثنائي اليود بدلالة الزمن t وفق العلاقة الرياضية :

$$[I_2] = \alpha - \frac{\alpha}{1 - \alpha k t}$$

- أ- نعتبر في الحالة النهائية يكون $t_f = \infty$. أحسب قيمة الثابت α .
- ب- أثبت أن عبارة السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود بدلالة α ، k و t تعطى بالعلاقة :

$$v(I_2) = \frac{\alpha^2 k}{(1 - \alpha k t)^2}$$

- ج- أكتب عبارة هذه السرعة عند اللحظة $t = 0$.
- 5- بطريقة مناسبة تمكنا من تحديد التركيز المولي لثنائي اليود في الوسط التفاعلي عند لحظات زمنية مختلفة ، و حصلنا على النتائج التالية :

| | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t (min) | 0 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 60 |
| $[I_2] (10^{-3} \text{ mol/L})$ | 0 | 0.8 | 1.5 | 2.7 | 3.3 | 4.0 | 4.3 | 4.7 | 5.0 | 5.2 | 5.3 | 5.4 | 5.5 |

- أ- أرسم منحنى الدالة $[I_2] = f(t)$.
- ب- أحسب بيانيا قيمة السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود I_2 عند $t = 0$ ، ثم استنتج قيمة الثابت k .

حل التمرين

1- جدول التقدم :

| الوقت | التقدم | $S_2O_8^{2-} + 2I^- = 2SO_4^{2-} + I_2$ | | | |
|----------|--------|---|---------------------|--------|-------|
| ابتدائية | $x=0$ | $n_0(S_2O_8^{2-})$ | $n_0(I^-) = C_2V_2$ | 0 | 0 |
| انتقالية | x | $n_0(S_2O_8^{2-}) - x$ | $n_0(I^-) - 2x$ | $2x$ | x |
| نهائية | x_f | $n_0(S_2O_8^{2-}) - x_f$ | $n_0(I^-) - 2x_f$ | $2x_f$ | x_f |

2- كميات المواد الابتدائية للمتفاعلات :

$$\bullet n_0(S_2O_8^{2-}) = C_2V_2 = 0,02 \times 0,5 = 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\bullet n_0(I^-) = C_2V_2 = 0,03 \times 0,5 = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

* قيمة x_{max} والمتفاعل المحدد :

- إذا اختفى $S_2O_8^{2-}$ كلياً :

$$n_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = n_0(S_2O_8^{2-}) = 10^{-2} \text{ mol}$$

- إذا اختفى I^- كلياً :

$$n_0(I^-) - 2x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = \frac{n_0(I^-)}{2} = \frac{1,5 \times 10^{-2}}{2} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_{max} = x_f = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{اذن :}$$

و المتفاعل المحدد هو I^-

3- التركيز النهائي لثنائي اليود I_2 في الوسط التفاعلي :

$$[I_2]_f = \frac{n_f(I_2)}{V_1 + V_2}$$

من جدول التقدم :

$$n_f(I_2) = x_f = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

ومنه :

$$[I_2]_f = \frac{7,5 \times 10^{-3}}{0,5 + 0,5} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

4-9. قيمة α :

$$[I_2] = \alpha - \frac{\alpha}{1 - \alpha K t}$$

$$t = \infty \rightarrow [I_2]_f = \alpha \rightarrow \alpha = [I_2]_f = 7.5 \times 10^3$$

$$\text{ب- اثبات } v(I_2) = \frac{\alpha^2 K}{(1 - \alpha K t)^2}$$

$$v(I_2) = \frac{1}{V} \frac{d(I_2)}{dt}$$

$$v(I_2) = \frac{1}{V} \frac{d([I_2]N)}{dt} \rightarrow v(I_2) = \frac{d[I_2]}{dt}$$

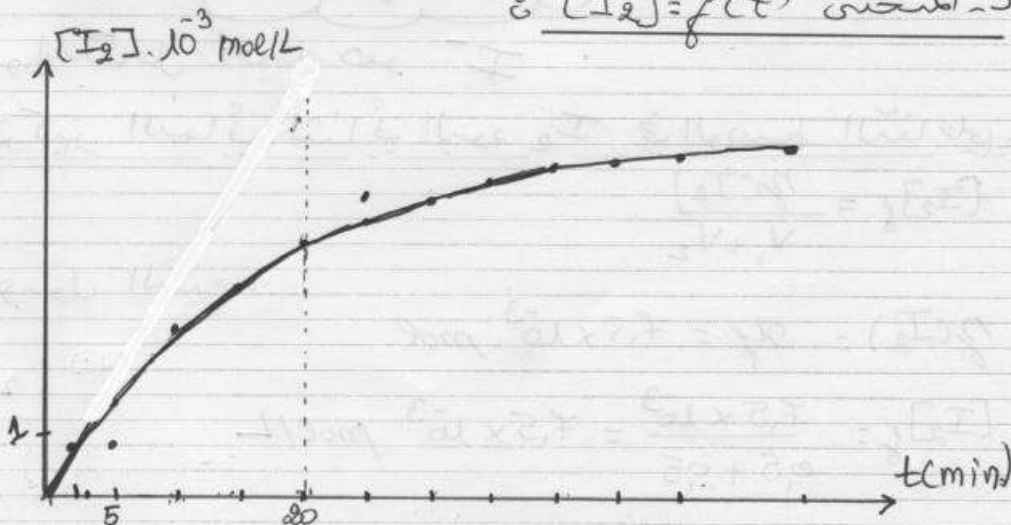
$$[I_2] = \alpha - \frac{\alpha}{1 - \alpha K t} \quad \text{عرىث أن :}$$

$$v = \frac{d}{dt} \left(\alpha - \frac{\alpha}{1 - \alpha K t} \right) = \left(0 - \frac{\alpha (-\alpha K)}{(1 - \alpha K t)^2} \right) \quad \text{يكون :}$$

$$v = \frac{\alpha^2 K}{(1 - \alpha K t)^2} \quad \text{اذن :}$$

ج- عبارة السرعة الحجمية عند $t=0$:
لتعويض $t=0$ في العلاقة الأخيرة :

$$v(t=0) = \alpha^2 K$$

5- المنحنى $[I_2] = f(t)$:

ب- السرعة الحجمية عند $t=0$ بيانياً :
لدينا :

$$v = \frac{d[I_2]}{dt}$$

من البيان :
اذن : $t=0 \rightarrow \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{6,65 \times 10^{-3}}{20} = 3,33 \times 10^{-4}$

$$v(I_2) = 3,33 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{min}$$

* قيمة K :
مما سبق :
اذن : $v(I_2)_{(t=0)} = \alpha^2 K \rightarrow K = \frac{v(I_2)_{(t=0)}}{\alpha^2}$

$$K = \frac{3,33 \times 10^{-4}}{(7,5 \times 10^{-3})^2} = 5,92$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 036

المحتوى المعرفي : المتابعة الك

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

المالغ خير متوفرا

لإيا

في أقرب وقت إن شاء الله

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 037

المحتوى المعرفي : المتابعة الك

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : ()**

المالغ خير متوفرا

لإيا

في أقرب وقت إن شاء الله

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 038

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (***)

أكاسيد الآزوت NO_2 ، NO ، N_2O_3 ، N_2O تنبعث في الجو عن طريق المسخنات ، السيارات ، البراكين ، العواصف و تتسبب في مجموعة من التلوثات الجوية منها : تكون امطار حمضية و زيادة الاحتباس الحراري . في درجة حرارة مرتفعة البناتا أكسيد ثنائي الآزوت له صيغة N_2O_5 يتفكك وفق التفاعل البطيء التالي :

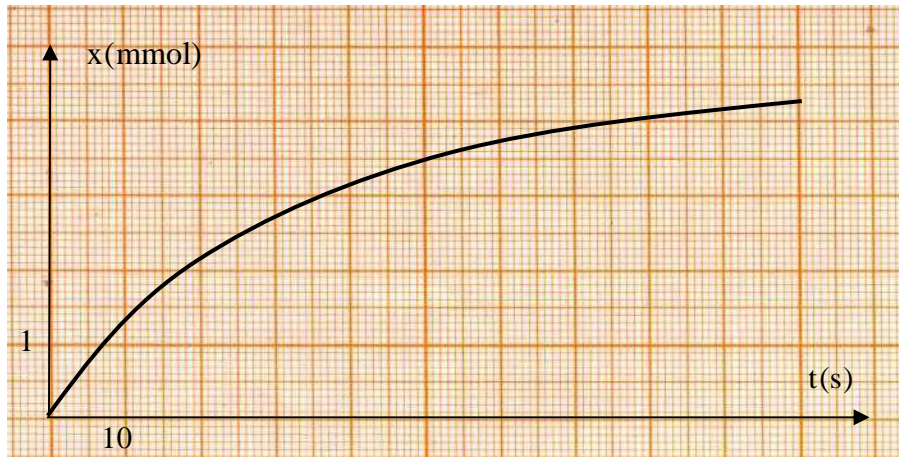


نقترح دراسة حركية هذا التفاعل البطيء و التام ، لذلك نضع N_2O_5 في حوجة مغلقة حجمها $V = 0,50 \text{ L}$ في درجة حرارة ثابتة $T = 318 \text{ K}$.

بواسطة بارومتر نقيس عند اللحظة $t = 0$ الضغط الابتدائي فنجد : $P_0 = 463,8 \text{ hPa} = 4,638 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. و بنفس الطريقة نقيس الضغط P في لحظات مختلفة ، الجدول التالي يعطي النسبة $\frac{P}{P_0}$ عند لحظات مختلفة :

| t (s) | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\frac{P}{P_0}$ | 1.000 | 1.435 | 1.703 | 2.047 | 2.250 | 2.358 | 2.422 |

انطلاقا من هته القياسات تمكنا من تحديد التقدم x لهذا التفاعل بدلالة الزمن و رسم المنحني $x = f(t)$ التالي :



يعطى :

- الثابت العام للغازات المثالية : $R = 8,31$.
- قانون الغاز المثالي : $PV = n_g.R.T$ ، حيث n_g هي الكمية الاجمالية للغاز في الجملة الكيميائية و نفرض أن كل الغازات مثالية و حجم الحوجة يبقى ثابتة طيلة التفاعل .
- 1- إذا كانت n_0 هي كمية N_2O_5 الابتدائية :
- أ- برهن أن : $n_0 = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

ب- أنشئ جدول التقدم لهذا التحول الكيميائي .

ج- أثبت أن : $x_f = 4.4 \text{ mmol}$.

2- لإنجاز هذا التتبع الزمني للتفاعل المدروس يجب إيجاد علاقة بين : $\frac{P}{P_0}$ و x .

أ- باستعمال جدول التقدم أوجد عبارة كمية المادة الاجمالية للغاز n_g بدلالة x و n_0 .

ب- برهن ان علاقة الغاز المثالي يمكن كتابتها على الشكل : $\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{3x}{n_0}$.

- باستعمال نتيجة السؤال (1-ج) احسب المقدار $\frac{P_f}{P_0}$ حيث P_f الضغط الأعظمي في الحوجلة عندما يبلغ التفاعل حالته

النهائية .

د- أثبت باستعمال جدول القياسات السابق أن التفاعل لم ينته عند اللحظة $t = 100 \text{ s}$.

3- أكتب عبارة السرعة الحجمية للتفاعل .

4- كيف تتغير هذه السرعة بدلالة الزمن . علل باستغلال المنحني البياني .

5- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ و أحسب قيمته من خلال البيان .

$$p = \frac{(n_0 + 3x) RT}{V}$$

ومنه 2

$$\text{at } t=0 \rightarrow x=0 \rightarrow p_0 = \frac{n_0 RT}{V}$$

بقسمة P على P₀:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\frac{(n_0 + 3x) RT}{V}}{\frac{n_0 RT}{V}}$$

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n_0 + 3x}{n_0} \rightarrow \frac{p}{p_0} = 1 + \frac{3x}{n_0}$$

$$\frac{p_f}{p_0} \text{ قيمة}$$

$$\frac{p_f}{p_0} = 1 + \frac{3x_f}{n_0}$$

$$\frac{p}{p_0} = 1 + \frac{3 \times 4,4 \times 10^{-3}}{8,8 \times 10^{-3}} = 2,5$$

د- اثبات أن التفاعل لم ينته عند t=100s

من الجدول:

$$t=100s \rightarrow \frac{p(100)}{p_0} = 2,422$$

ملاحظ: $\frac{p(100)}{p_0} < \frac{p_f}{p_0}$ ، نستنتج أن التفاعل لم ينته عند اللحظة t=100s

3- عبارة السرعة الحجمية للتفاعل:

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

4- كيفية تغير السرعة بمرور الزمن:

المقدار $\frac{dx}{dt}$ يمثل معامل توجيه المنحنى x(t) (صل المحاور) عند اللحظة t ، فهو متناقص في القيمة بازدياد الزمن ومنه تكون السرعة الحجمية متناقصة بمرور الزمن.

5- تعريف زمن نصف التفاعل t_{1/2}:

هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته النهائية (أو العكسية).

* قيمته:

حسب تعريف x₂ السابق:

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = \frac{4,4 \times 10^{-3}}{2} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol} = 2,2 \text{ mmol}$$

الاستقار نجد: t_{1/2} ≈ 215

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 039

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

تاريخ آخر تحديث : 2014/09/01

نص التمرين : (بكالوريا 2015 - علوم تجريبية) (**)

- عند اللحظة $t = 0$ نمزج حجماً $V_1 = 50 \text{ mL}$ من محلول برمنغنات البوتاسيوم $(\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-)$ المحمض تركيزه المولي $C_1 = 0,2 \text{ mol/L}$ وحجماً $V_2 = 50 \text{ mL}$ من محلول لحمض الأوكساليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ تركيزه المولي $C_2 = 0,6 \text{ mol/L}$.
تعطى التثايات (Ox/Red) الداخلة في التفاعل: $(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$ و $(\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$
- 1- أعط تعريف كل من المؤكسد والمرجع.
 - 2- اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع واستنتج معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية.
 - 3- أنشئ جدول تقدم التفاعل.
 - 4- هل المزيج الابتدائي في الشروط الستوكيومترية للتفاعل؟
 - 5- لمتابعة تطور التفاعل نسجل خلال كل دقيقة التركيز المولي للمزيج بشوارد البرمنغنات MnO_4^- في الجدول التالي:

| t (min) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|-----|----|----|----|----|----|---|---|
| $[\text{MnO}_4^-] (\times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$ | 100 | 98 | 92 | 60 | 30 | 12 | 5 | 3 |

- أ- احسب التركيز المولي الابتدائي لـ MnO_4^- و $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ في المزيج.
- ب- بين أن التركيز المولي $[\text{Mn}^{2+}]$ عند اللحظة (t) يعطى بالعلاقة: $[\text{Mn}^{2+}](t) = \frac{C_1}{2} - [\text{MnO}_4^-](t)$
- ج - ارسم منحنى تغيرات $[\text{MnO}_4^-]$ بدلالة الزمن على ورقة ميليمترية ترفق مع ورقة الإجابة.
- د - أوجد عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة $[\text{MnO}_4^-](t)$ ثم احسب قيمتها في اللحظة $t = 2 \text{ min}$

حل التمرين

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 040

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

تاريخ آخر تحديث : 2014/09/01

نص التمرين : (بكالوريا 2015 - رياضيات) (**)

لدراسة حركية تطور التحول الكيميائي بين محلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)})$ ومحلول حمض كلور الماء $(H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$.

في اللحظة $t=0$ نمزج حجما $V_1=480mL$ من محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه $C_1=0,5mol/L$ مع حجم $V_2=20mL$ من محلول حمض كلور الماء تركيزه $C_2=5,0mol/L$. نمذج التحول الحادث بالمعادلة الكيميائية التالية:



1- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل.

2- حدّد المتفاعل المحد.

3- إن متابعة التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية للمزيج التفاعلي مكنت من رسم بيان الشكل (1) والممثل

لتغيرات الناقلية النوعية بدلالة الزمن $\sigma = f(t)$.

- علّل دون حساب سبب تناقص الناقلية النوعية.

4- تعطى الناقلية النوعية للمزيج التفاعلي عند لحظة t بالعلاقة: $\sigma(t) = 20,6 - 170x$.

أ- عرّف السرعة الحجمية للتفاعل.

ب- بين أن السرعة الحجمية للتفاعل تكتب

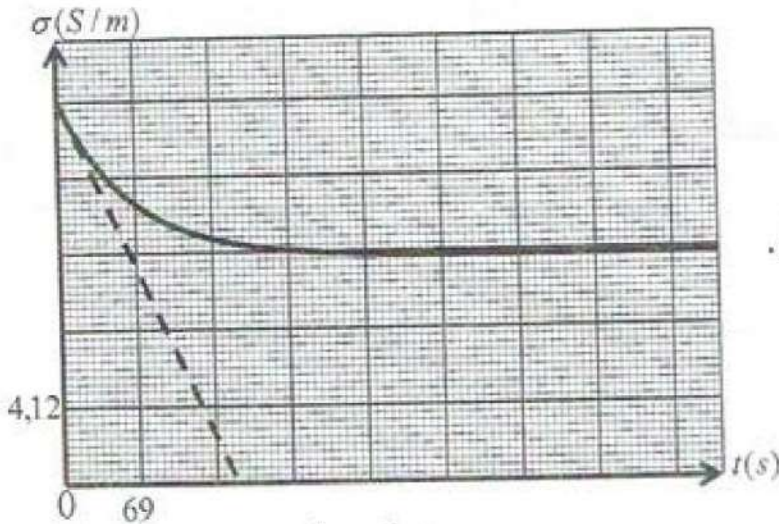
$$\text{بالشكل: } v_{vol} = -\frac{1}{170V} \times \frac{d\sigma(t)}{dt}$$

حيث V حجم الوسط التفاعلي المعتبر ثابتا.

ج- احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t=0$.

د- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم حدّد

قيّمته بيانيا.



الشكل (1)

حل التمرين

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - Exercice 041

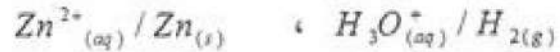
المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

تاريخ آخر تحديث : 2014/09/01

نص التمرين : (بكالوريا 2015 - رياضيات) (**)

لمتابعة التطور الزمني للتحول الكيميائي الحادث بين محلول حمض كلور الماء $(H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ ومعدن الزنك $Zn_{(s)}$. نضيف عند اللحظة $t=0$ كتلة من الزنك $m(Zn) = 0,654g$ إلى دورق به حجم $V=100mL$ من محلول حمض كلور الماء تركيزه المولي $C = 1,0 \times 10^{-2} mol/L$ ، نعتبر أن حجم الوسط التفاعلي ثابت خلال مدة التحول. نقيس حجم غاز ثنائي الهيدروجين المنطلق مع مرور الزمن في الشروط التجريبية التالية: درجة الحرارة $\theta = 20^\circ C$ والضغط $P = 1,013 \times 10^5 Pa$.

1- اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي الحادث، علما أن الشائتين المشاركتين في التفاعل هما:



2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل، وحدد المتفاعل المحد.

3- الدراسة التجريبية لهذا التحول مكنت من الحصول على البيان الموضح بالشكل (8).

أ- عرّف السرعة الحجمية للتفاعل.

ب- بين أنه يمكن كتابة عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بالشكل : $v_{vol} = \frac{P}{VRT} \times \frac{dV_{H_2}}{dt}$

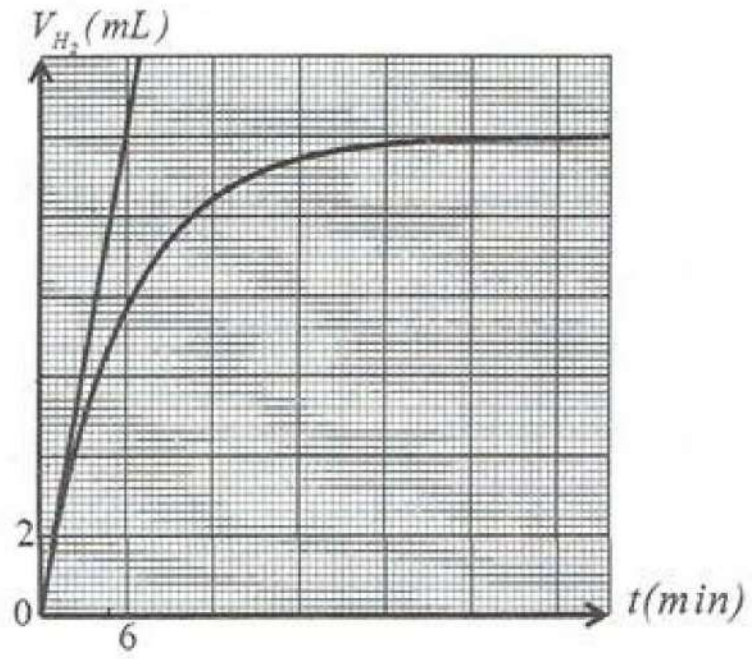
حيث V حجم المزيج التفاعلي.

ج- احسب قيمة السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t=0$.

د- استنتج سرعة اختفاء شوارد $(H_3O^+_{(aq)})$ عند نفس اللحظة.

4- عرّف زمن نصف التفاعل، وحدد قيمته بيانيا.

تعطى عبارة قانون الغاز المثالي بالعلاقة: $PV = nRT$ حيث $R = 8,314(SI)$ ، $M(Zn) = 65,4g/mol$



الشكل (8)

حل التمرين